



Уральский
федеральный
университет

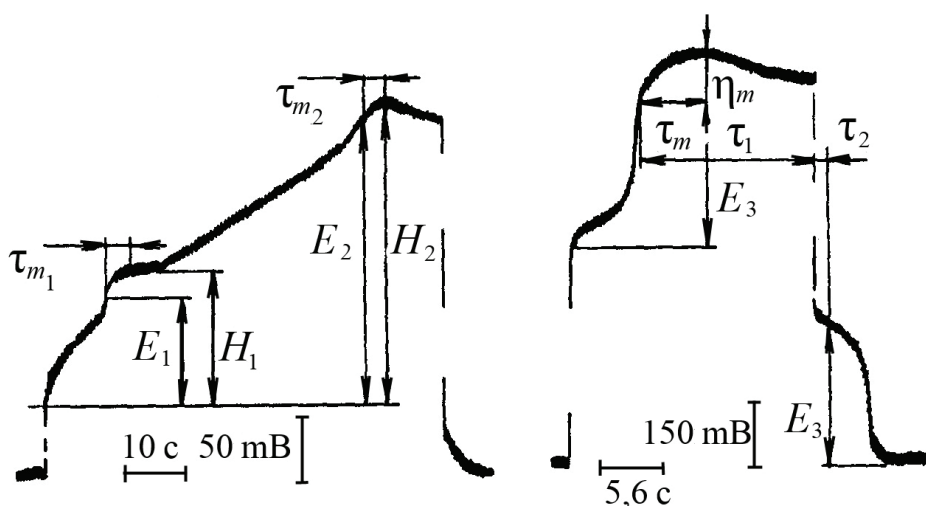
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт новых материалов
и технологий

В. А. ЛЕБЕДЕВ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВОВ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. А. Лебедев

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВОВ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки:
22.03.02, 22.04.02 — Металлургия

3-е издание, дополненное

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 544.6-143(075.8)

ББК 24.57я73

Л33

Рецензенты:

кафедра металлургии цветных металлов Сибирского федерального университета (завкафедрой, профессор, д-р хим. наук *Н. В. Белоусова*);

д-р хим. наук, ведущий науч. сотр. *О. Ю. Ткачева* (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН)

Научный редактор — чл.-кор. РАН, проф. С. С. Набойченко

Лебедев, В. А.

Л33 Электрохимия расплавов : учебное пособие / В. А. Лебедев. — 3-е изд., доп. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 132 с.

ISBN 978-5-7996-2679-2

Рассмотрены строение расплавленных солевых электролитов, их физико-химические свойства, термодинамика и кинетика электродных процессов, а также практика применения электрохимических процессов в расплавленных солях в производстве, рафинировании металлов и сплавов, при нанесении покрытий, при создании гальванических источников тока.

Необходимость издания пособия связана с отсутствием специальных учебников по курсам «Электрохимия расплавов», «Новые направления в электрохимии расплавов».

Новизной учебного пособия, его научной и практической ценностью являются обобщения и систематизация научного и практического материала, накопленного в области электрометаллургии цветных металлов. Использованы оригинальные разработки автора по электрокапиллярным явлениям, условному стандартному потенциалу сплавов, фазовой поляризации, совместным электродным реакциям.

Издание предназначено для студентов, бакалавров, магистров и аспирантов, обучающихся по направлению — Металлургия, а также может быть полезна научным и инженерно-техническим работникам, работающим в области электрометаллургии цветных и редких металлов.

Библиогр.: 8 назв. Табл. 26. Рис. 51.

УДК 544.6-143(075.8)

ББК 24.57я73

ISBN 978-5-7996-2679-2

© ГОУ ВПО «Уральский государственный
технический университет-УПИ», 2004

© УГТУ-УПИ, дополненное, 2009

© Уральский федеральный университет,
2019, с изменениями

Оглавление

Введение	5
1. Особенности электрохимии расплавленных солей	8
1.1. Строение расплавленных солей	8
1.2. Явления переноса в ионных расплавах	12
1.3. Плавкость расплавленных солей	14
1.4. Физико-химические свойства расплавленных солевых систем	17
1.5. Растворимость в расплавленных солях металлов, сплавов и газов	19
1.6. Термодинамика гальванических элементов в расплавленных солях	22
1.7. Примеры решения задач и задания	31
Контрольные вопросы и задания	32
2. Кинетика электродных процессов в расплавах	34
2.1. Коррозия жидких металлов и сплавов в расплавленных галогенидах	36
2.2. Кинетика анодных процессов	41
2.3. Кинетика катодных процессов. Взаимосвязь величин условного стандартного потенциала сплавов и потенциала полуволны	48
2.4. Перенапряжение кристаллизации твердых фаз на жидких катодах	59
2.5. Особенности электродных процессов в расплавленных солях	64
Контрольные вопросы и задания	68

3. Методика теоретической оценки избирательности электрохимических процессов в жидкой системе металл — соль	69
3.1. Оценка коэффициента разделения по термодинамическим данным	70
3.2. Влияние концентрационной поляризации жидкометаллических электродов на эффективность разделения элементов.....	75
3.3. Влияние перенапряжения кристаллизации на катоде твердых фаз.....	77
3.4. Взаимосвязь коэффициентов разделения и очистки....	80
Контрольные вопросы и задания.....	84
 4. Основы высокотемпературной электрометаллургии цветных металлов	85
4.1. Основы электрометаллургии алюминия	85
4.2. Основы электрометаллургии магния.....	92
4.3. Электролитическое получение лития.....	98
4.4. Электролитическое получение натрия	100
4.5. Электролитическое получение кальция.....	103
4.6. Электрорафинирование тяжелых цветных металлов в расплавах солей	105
4.7. Электроосаждение золота из хлоридных расплавов ...	108
4.8. Примеры решения задач и задания	109
Контрольные вопросы и задания	111
 5. Нанесение гальванических покрытий, химические источники тока.....	113
5.1. Подготовка поверхности покрываемых деталей	113
5.2. Покрытия металлами, сплавами, соединениями.....	118
5.3. Химические источники тока с анодами на основе лития	125
5.4. Топливные элементы на расплавленных солях	127
Контрольные вопросы и задания	130
 Библиографический список.....	131

Введение

Возможности гидроэлектрометаллургии для получения чистых цветных металлов ограничиваются получением цинка ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,762 \text{ В}$). Более электроотрицательные металлы в чистом виде с приемлемыми выходами по току получают электролизом расплавленных солей. Так получают щелочные (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), щелочно-земельные (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), РЗЭ, Al, Be, Zr, Ti, V, Nb, W, Mo, Ru, Pt, Rh, Os) металлы и т. д. Высокие температуры дают возможность интенсивного осуществления процессов при большей избирательности. Так, электрорафинирование олова в водных растворах осуществляется при $i_k = 100 \text{ А/м}^2$ и позволяет получать металл марок ОВЧ–000 и ОВЧ–0000 с показателем чистоты ($R_{293\text{К}}/R_{4,2\text{К}}$), равным $20 \cdot 10^3$ и $50 \cdot 10^3$ соответственно. Разработанный в ЦНИИ «Олово» процесс электрорафинирования олова в расплаве SnCl_2 осуществляется при плотностях тока $3200\text{--}9300 \text{ А/м}^2$ и обеспечивает получение сверхчистого олова с показателем чистоты, равным $(100\text{--}104) \cdot 10^3$.

Развитие науки и техники сегодня тесно связано с успехами в технологии получения индивидуальных металлов высокой степени чистоты. Особенно большие требования предъявляются к металлам и материалам атомной (сумма примесей $10^{-5}\text{--}10^{-6}\%$), радиоэлектронной, лазерной, полупроводниковой промышленности (сумма примесей $10^{-7}\text{--}10^{-8}\%$). Причем требования к чистоте веществ непрерывно растут, и уже сегодня для ряда металлов содержание некоторых примесей регламентируется на уровне $10^{-9}\text{--}10^{-10}\%$. В связи с постоянным ростом потребности в чистых и особо чистых металлах растет интерес к методам тонкой очистки веществ, в том числе к электрохимическим процессам, протекающим в жидкой системе металл — соль. Возможности и особенности этих перспективных процессов, подобных хорошо зарекомендовавшим себя процессам амальгамной металлургии, оставались нераскрытыми.

Будущее атомной энергетики связывают с реакторами на быстрых нейтронах, позволяющими значительно углубить выгорание топлива, расширить воспроизводство делящихся материалов. Для ускоренной переработки высокооблученного, маловыдержанного топлива быстрых реакторов разрабатываются безводные методы регенерации, в том числе электрохимические с использованием термически и радиационно стойких солевых и металлических расплавов. Жидкое состояние металла и соли позволяет наиболее просто решить важную для радиохимической технологии задачу полного разделения фаз. Ожидается, что применение безводных методов позволит в 1,5–2 раза снизить стоимость топливного цикла. Особенно целесообразно применение этих методов для регулирования состава и непрерывной регенерации топлива гомогенных реакторов на расплавленных солях, металлах — готовых средах для осуществления электрохимических процессов. Возможности и пути совершенствования электрохимической регенерации ядерного топлива могут быть раскрыты только на основе развитой теории совместных электродных реакций в расплавленной системе металл—соль.

В разработке теоретических основ электрохимии расплавленных солей велика роль отечественных ученых и научных школ: Санкт-Петербургской (П. П. Федотьев, П. Ф. Антипин, Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков, А. Г. Морачевский и др.), создавшей научные основы электрометаллургии легких металлов: алюминия, магния, щелочных, щелочно-земельных металлов; Украинской (Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, А. Г. Городынский и др.), заложившей, в частности, основы электрометаллургии тяжелых цветных металлов, и Уральской (С. В. Карпачев, М. В. Смирнов, А. Н. Барабошкин и др.), создавшей основы электрометаллургии редких, тугоплавких и благородных металлов. Успехи уральской школы отмечены Государственной премией СССР 1988 г.

История электрометаллургических процессов в расплавленных солях началась вслед за появлением в 1800 г. первого источника электролитической энергии — Вольтова столба. С его помощью Г. Деви уже в 1803 г. электролизом безводных расплавленных щелочей получил натрий и калий. Позднее им же впервые получены магний (1808), алюминий (1810) и литий (1817).

Фарадей М. в 1830 г. получил магний электролизом расплавленного хлорида магния. Бунзен Р. предложил использовать для этой

.....

цели вместо MgCl_2 расплавленный карналлит KMgCl_3 . Гретцель М. (1867) ввел в состав карналлита хорошо проводящую соль — хлористый натрий, что явилось прообразом применяемых электролитов в настоящее время.

Эру П. и Холл Ч. в 1886 г. независимо друг от друга предложили способ получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов, который является сегодня основным промышленным методом получения алюминия — самым масштабным и энергоемким электрохимическим процессом [1].

1. Особенности электрохимии расплавленных солей

Рассмотрены строение расплавленных солевых электролитов, их физико-химические свойства, термодинамика и кинетика электродных процессов, а также практика применения электрохимических процессов в расплавленных солях в производстве, рафинировании металлов и сплавов, при нанесении покрытий, при создании гальванических источников тока.

1.1. Строение расплавленных солей

Жидкости по своему строению имеют общие черты с газами и в большей степени с твердыми веществами. Это проявляется, в частности, в том, что изменение объема при плавлении находится в пределах 10 %, что соответствует изменению расстояния между молекулами лишь на 3,3 %. При испарении же жидкости это расстояние увеличивается на несколько порядков.

Тепловой эффект и изменение энтропии при плавлении в 8–10 раз меньше, чем при испарении вещества. Поскольку энтропия является мерой порядка в системе, то можно констатировать, что высокая степень упорядочения структуры ионных кристаллов в основном сохраняется и в жидком состоянии.

При плавлении теплоемкость вещества изменяется мало, следовательно, характер теплового движения частиц не претерпевает качественного изменения.

В связи с этим к пониманию строения расплавленных солей необходимо идти от анализа строения ионных кристаллов [2].

Рассмотрим линейные модели ионного кристалла (рис. 1.1, *а*) и соответствующего ионного расплава (рис. 1.1, *б*).

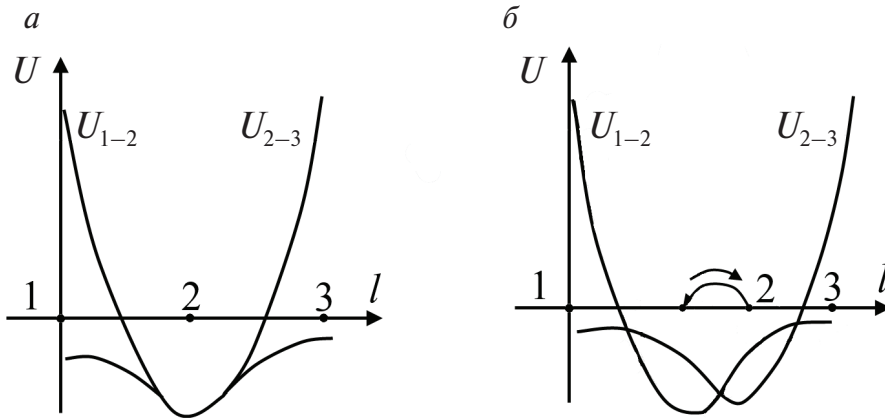


Рис. 1.1. Линейные энергетические модели:
а — ионного кристалла; *б* — ионного расплава

Средний ион 2 в кристалле находится в потенциальной яме, являющейся результатом совмещения энергий взаимодействия ионов 1–2 и 2–3:

$$U = -Ae^2/r + B/r^m, \quad (1.1)$$

где первый член учитывает энергию электростатического притяжения, а второй — энергию ядерных сил отталкивания; A и B — константы; r — расстояние между ионами; m — показатель степени (для NaCl $m = 9$).

При температурном расширении кристалла природа сил взаимодействия и вид энергетических кривых U_{1-2} и U_{2-3} сохраняются. В результате расширения достигается положение, когда средний атом 2 оказывается в неустойчивом положении (рис. 1.1, *б*). Он переходит в одну из образовавшихся потенциальных ям с появлением в области второй потенциальной ямы микроплотности, или «дырки».

Процесс плавления и является процессом массового образования «дырок», что сопровождается скачкообразным увеличением объема. Ближний порядок ионного кристалла сохраняется, а координационное число уменьшается (в рассматриваемом случае число «соседей» у атомов 2 и 3 уменьшилось). Наличие «дырок» облегчает переход частиц в соседнее положение, что объясняет подвижность жидкости. Период колебаний частиц жидкости около положения равновесия оценивается в 10^{-13} с, а время «оседлой» жизни $1 \cdot 10^{-11}$ с.

Наряду с дырочной моделью жидкости существует модель ячеек. Согласно этой модели каждая частица жидкости расположена в своеобразной ячейке, границы которой определяются взаимодействием данной частицы с соседними. В своей ячейке частица обладает большей свободой движения, чем в твердом теле, что и определяет жидкотекучесть. В соответствии с этой моделью при плавлении должно увеличиться расстояние между частицами жидкости, а координационное число оставаться неизменным.

Рентгеноструктурный анализ расплавленных солей ионного типа показывает, что расстояние между частицами при плавлении не увеличивается, а, скорее, уменьшается, и координационное число становится, как правило, меньше. Следовательно, экспериментальные данные подтверждают дырочную модель расплавленных солей ионного типа. Молекулярным жидкостям больше соответствует ячейковая модель.

На основании дырочной модели появилась автокомплексная модель ионных расплавов, предложенная М. В. Смирновым и О. М. Шабановым.

На рис. 1.2 представлена плоская модель структуры ионного кристалла и ионного расплава в соответствии с теорией дырок. Расширение жидкости в отличие от расширения твердого тела происходит за счет образования дырок. Дырки уменьшают координационное число и создают известную свободу в перемещении частиц жидкости относительно друг друга.

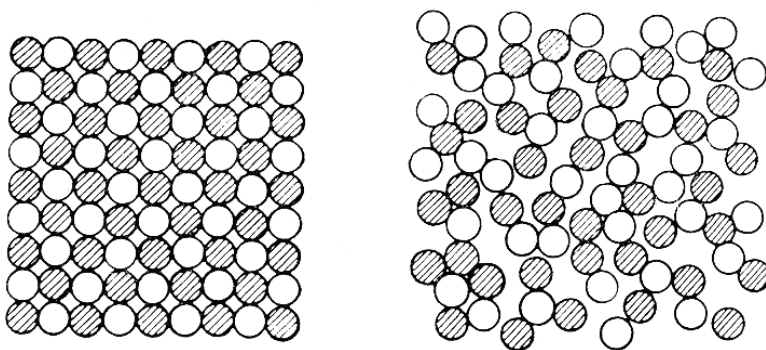


Рис. 1.2. Плоская модель совершенного ионного кристалла — а и расплавленной ионной жидкости — б. Темные и светлые кружки — ионы разного знака

В результате существенной перестройки структуры и перекрывания сфер искажения вокруг вакансий при температуре плавления скачко-

образно возрастает объем соли, нарушается симметрия во взаимном расположении ионов. Последнее проявляется в том, что первый координационный радиус уменьшается, а второй — возрастает. При таком несимметричном расположении частиц в расплаве между сближившимися ионами становится существенной поляризация ионов, расположенных вокруг центрального иона в первой координационной сфере. Связь между ними упрочняется по сравнению с их энергией связи в кристалле, становясь значительно больше, чем энергия связи ближайших аниона и катиона, принадлежащих первой и второй координационным сферам.

Становятся энергетически возможными группировки более поляризуемых ионов вокруг иона противоположного знака с меньшей поляризуемостью. Связь этих группировок, во многом подобных комплексным ионам в смесях расплавленных солей, с остальными ионами среды ослаблена. Наиболее устойчивы автокомплексы тетраэдрической и октаэдрической симметрии. Расплавленную соль можно рассматривать как неупорядоченную смесь комплексных ионов, «свободных» ионов и пустот:

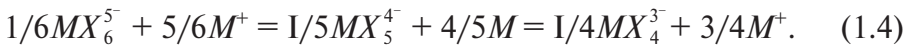


где M — Li, Na, K, Rb, Cs; X = F, Cl, Br, I.

Исключением являются KF, RbF и CsF, для которых соотношение радиусов и поляризуемостей ионов таково, что условие минимума энергии делает более предпочтительным образование комплексных катионов с ионами F^- в центре и во второй координационной сфере:



С повышением температуры первое координационное число n уменьшается в соответствии с равновесиями:



Экспериментальные значения первого координационного числа для большинства галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) вблизи температур их плавления близки к 4, первый координационный радиус близок к сумме ионных радиусов, а второй координационный радиус удовлетворяет соотношению

$$r_2^{\text{жс}} = 2(r_+ + r_-) - (r_+ \cdot r_-)^{1/2} = 2r_1^{\text{жс}} - (r_+ \cdot r_-)^{1/2}. \quad (1.5)$$

За второй координационной сферой свободных ионов дальний порядок теряется.

Предположение о наличии в расплавах индивидуальных ГЩМ автокомплексных ионов не означает, что в них существуют не разрушающиеся в равновесных условиях прочные комплексы. Речь идет о возможности соединения ионов в группировки $MX_n^{(n-1)-}$ или $XM^{(n-1)+}$, где n может принимать различные значения. Эти комплексы с различными n находятся в динамическом равновесии, могут обмениваться ионами между собой и со второй координационной сферой. Устойчивость комплексов падает от LiX_4^{3-} к CsX_4^{3-} .

1.2. Явления переноса в ионных расплавах

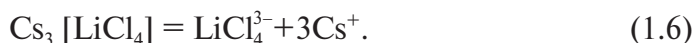
Из автокомплексной модели строения индивидуальных расплавов ГЩМ вытекает принципиальная возможность нескольких механизмов диффузионного перемещения частиц. Ионы с большим ионным моментом — катионы в модели (1.2) и анионы в модели (1.3) — могут перемещаться в результате: 1) стоксовского движения частиц в виде простых ионов во второй координационной сфере; 2) стоксовского движения частиц в виде комплексов; 3) перескока частиц из комплексов во внешнюю сферу простых ионов.

Ионы с меньшим моментом — анионы в модели (1.2) и катионы в модели (1.3) — могут перемещаться за счет: 1) движения в составе комплексов; 2) перескока с отрывом от одной комплексной группировки в активированное для них состояние в сфере «свободных» ионов с последующим присоединением к другой комплексной группировке. Таким образом, для катионов большинства ГЩМ диффузия осуществляется посредством трех различных механизмов, а диффузия анионов — двух. Очевидно, что диффузия комплекса вносит свой вклад в диффузию как катиона, так и аниона, но в электропроводность вносит неэквивалентный вклад.

Положения автокомплексной модели позволили объяснить экстремальный характер электропроводности в ряду фторидов щелочных металлов, в бинарных смесях галогенидов щелочных металлов, возрастание электропроводности расплавленных солей на 30–40 % в сильных электрических полях.

Упомянутое выше «аномальное» поведение расплавленных фторидов ЩМ представляется вполне закономерным при их рассмотрении с позиций модели. Действительно, фториду лития свойственна структура $\text{LiF}_4^{3-} + 3\text{Li}^+$, где 3/4 ионов лития обладают высокой подвижностью. В расплаве фторида натрия тетраэдрические комплексы неустойчивы, для него более вероятна структура $\text{NaF}_3^{2-} + 2\text{Na}^+$, где высоко подвижны 2/3 ионов Na^+ , а на моль расплава приходится больше комплексных ионов. Для фторидов калия, рубидия и цезия характерна структура (1.3) при $n = 4$, когда 3/4 ионов F^- обладают высокой подвижностью, поэтому электропроводность фторида натрия меньше, а вязкость больше, чем у соседних фторидов лития и калия.

В исходных индивидуальных расплавах LiCl и CsCl 1/4 всех катионов связана в комплексы MX_4^{3-} , а 3/4 находятся в более подвижном состоянии во второй координационной сфере и в основном ответственны за электропроводность. При добавлении CsCl к LiCl катионами Cs^+ вначале замещаются ионы Li^+ во второй сфере. При этом электропроводность системы уменьшается. Наименьшей электропроводности смеси соответствует состав, когда все катионы во второй координационной сфере — ионы Cs^+ , а все комплексы образованы ионами лития, т. е. при 75 мол. % CsCl :



При дальнейшем добавлении CsCl происходит замена значительно более прочных комплексных ионов LiCl_4^{3-} на менее прочно связанные CsCl_4^{3-} . Это сопровождается некоторым возрастанием электропроводности за счет возросшей вероятности ионных обменов и перескоков. Отсюда ясно, что подвижность меньшего катиона меньше подвижности большего, преобладающего в смеси, так как в структуре (1.6) подвижность иона лития определяется подвижностью комплекса LiCl_4^{3-} .

Обнаруженное возрастание электропроводности ионных расплавов на 30–40 % с ростом напряженности электрического поля до 10^6 – 10^7 В/м не связано с наложением на ионную проводимость электронной, но является следствием структурных изменений, приводящих к росту концентрации и подвижности носителей тока при сохранении ионной природы проводимости.

1.3. Плавкость расплавленных солей

Плавкость солей является важным технологическим свойством, которое определяет в конечном итоге выход по току, по энергии, потери солей за счет испарения, продолжительность работы электролизера и т. д. Изучение диаграмм плавкости солевых систем имеет важное теоретическое и технологическое значение. Без знания диаграмм состояния невозможно сколько-нибудь сознательно управлять процессом электролиза.

В основе всех гетерогенных равновесий, в том числе и равновесий между жидкостью и твердым телом, лежит правило фаз

$$S = K - f + 2. \quad (1.7)$$

Число степеней свободы S в равновесной многофазной системе равно разности числа компонентов K и числа фаз f плюс 2. Число 2 в уравнении (1.7) правомерно, если состояние системы определяют и температура, и давление. Для солевых конденсированных систем равновесие, как правило, не зависит от давления, и уравнение правила фаз приобретает вид

$$S = K - f + 1.$$

Простейшие типы диаграмм плавкости приведены на рис. 1.3 [2].

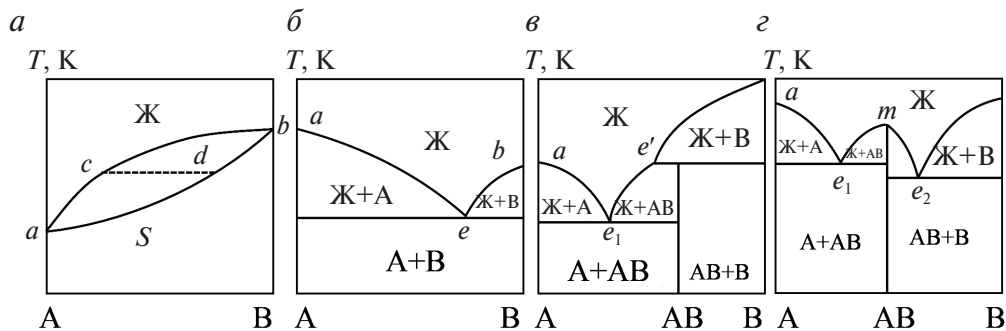


Рис. 1.3. Типы диаграмм состояния:

a — с непрерывным рядом твердых растворов; $б$ — эвтектического типа; $в$ — с инконгруэнтно-плавящимся соединением; $г$ — с конгруэнтно-плавящимся соединением

Во всех диаграммах однофазные области, например область Ж и область S для непрерывных твердых растворов (рис. 1.3, a), являются,

согласно правилу фаз, дивариантными: $S = 2 - 1 + 1 = 2$. В них можно менять два параметра (температуру и состав) без нарушения фазового равновесия в системе.

В двухфазных областях, например Ж+А, Ж+В, Ж+АВ и т. д., по правилу фаз $S = 2 - 2 + 1 = 1$ система оказывается моновариантной — произвольно можно менять или состав, или температуру.

Наконец, в трехфазных точках: e — эвтектике (фазы А, В, Ж), m — монотектике (фазы Ж₁, Ж₂, АВ) и e' — перитектике (фазы АВ, В, Ж) — система оказывается нонвариантной ($S = 0$) — нельзя менять ни один параметр без нарушения равновесия в системе.

Для конгруэнтно-плавящегося соединения (см. рис. 1.3, z) состав жидкости соответствует составу соединения.

Инконгруэнтно-плавящееся соединение (см. рис. 1.3, $в$) разлагается до плавления, и состав жидкости не совпадает с составом соединения.

Если две соли с общим анионом AX и BX имеют чисто ионное строение, а катионы A^{n+} и B^{n+} имеют близкую поляризующую силу (ne/r^2) и размеры их близки (z), то катионы легко заменяют один другого, что проявляется в полной смешиваемости как в жидкой, так и в твердой фазах. Таковы, например, системы $NaCl-KCl$, $KCl-LiCl$, $KCl-CsCl$, $KCl-RbCl$, $Na_2SO_4-Li_2SO_4$, BaF_2-SrF_2 и т. д.

При близких поляризующих свойствах катионов A^{n+} и B^{n+} , но при заметных различиях в параметрах кристаллических решеток солей AX , BX возможны полное смешение в жидком состоянии, отдельная эвтектическая кристаллизация — в твердом. Примером таких систем являются $NaCl-BaCl_2$, $NaF-KF$, $NaF-NaCl$, $NaCl-RbCl$, $NaCl-SrCl_2$ и т. д.

Когда в смеси $AX-BX$ резко различаются поляризующие свойства катионов, один из них с большим ионным моментом может выступать в роли комплексообразователя. Вокруг него образуется прочная оболочка ионов $BX_m^{(m-n)-}$, которую можно рассматривать как комплексный ион. С ростом различия в ионных моментах ионов A^{n+} и B^{n+} комплексообразование проявляется отчетливее. Это видно на примере двойных систем хлорид щелочного — хлорид щелочно-земельного металла (см. табл. 1.1).

Выше линии, обозначающей область комплексообразования, при отношении поляризующих сил больше 2 образуются химические соединения, ниже — диаграммы имеют эвтектический характер или наблюдается полная смешиваемость в жидком и твердом состоянии. Причем у разделяющей линии образуются непрочные соединения, плавящиеся инконгруэнтно, а дальше от нее, при большей разнице

в ионных моментах, возникают прочные конгруэнтно-плавящиеся соединения.

Таблица 1.1

Отношение поляризующих сил катионов металлов 2 и 1 групп

Me^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Be^{2+}	<u>10,2</u>	16,7	30,2	38,4	47,0
Mg^{2+}	2,0	<u>3,1</u>	5,8	7,3	8,9
Ca^{2+}	1,1	1,7	<u>3,1</u>	3,9	4,8
Sr^{2+}	0,75	1,2	<u>2,2</u>	2,8	3,4
Ba^{2+}	0,60	0,94	1,7	<u>2,2</u>	2,7

Ступенчатая линия отделяет области комплексообразования.

Криоскопия расплавленных солей

Понижение температуры замерзания растворителя (ΔT) при внесении небольших добавок растворенного вещества (m , моль/л) зависит от числа новых частиц (n), которые приносит 1 молекула растворенного вещества, и от свойств растворителя (E):

$$\Delta T = nmE, \quad (1.8)$$

где E — криоскопическая константа,

$$E = R \cdot T_A^2 \cdot M_A / (\Delta H_A \cdot 1000), \quad (1.9)$$

рассчитываемая по величинам теплоты ΔH_A , температуры плавления T_A и молекулярной массы M_A соли растворителя. Величину $E \cdot n = \Delta T/m$ называют молярным понижением температуры. Криоскопическая константа NaNO_3 , вычисленная по его молекулярной массе (85), теплоте (16,1 кДж/моль) и температуре плавления (579 К), оказалась равной 14,7 К/моль.

Экспериментальные величины молярного понижения температуры для разбавленных ($< 0,1$ м) растворов различных солей в NaNO_3 приведены ниже:

$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$	
NaCl	15,0	LiCl	29,8	CaCl_2	45,4
Na_2CO_3	14,8	CsCl	31,4	SrCl_2	44,8
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	15,2	KCl	28,5	BaCl_2	44,5
LiNO_3	15,1	KBrO_3	28,0	K_2CO_3	42,7
NaWO_4	15,1	KJO_3	29,0	K_2SO_4	41,3
Среднее	15,0		29,3		43,4

Молярное понижение точки плавления для солей, вносящих при растворении один новый ион, хорошо совпадает с вычисленной величиной криоскопической константы (14,7 К/моль). Для солей, вносящих два новых иона, оно оказывается в два раза больше (29,3 К/моль), а для солей, вносящих три иона, — почти в три раза (43,4 К/моль).

Эти данные свидетельствуют также о полной диссоциации рассмотренных солей и об их идеальном поведении в расплаве NaNO_3 .

При отсутствии диссоциации растворенного вещества $n = 1$.

При неполной диссоциации величина $\Delta T/m$ занимает промежуточное положение между величинами E_n , кратными целочисленным значениям n .

Эти закономерности лежат в основе криоскопического метода исследования расплавленных солей.

1.4. Физико-химические свойства расплавленных солевых систем

Среди многочисленных физико-химических свойств солевых систем помимо плавкости важное технологическое значение имеют плотность, вязкость, поверхностное натяжение, летучесть, электропроводность, термодинамическая активность (связанная с комплексобразованием в системе) и диффузия. Как правило, эти свойства у чистых индивидуальных солей, разлагающихся при электролизе, являются неблагоприятными (см. табл. 1.2). Используя смеси двух, трех и более солей, удается получить электролиты с приемлемым сочетанием технологических свойств.

Температура плавления индивидуальных солей изменяется от 1000 °С (NaF , BaCl_2 — ионные расплавы) до 194 °С (AlCl_3 , являющийся молекулярной жидкостью). Для ионных расплавов характерны невысокие значения коэффициентов температурного расширения $(2,9\text{--}6,4) \cdot 10^{-4} \text{ г/}(\text{см}^3 \cdot ^\circ\text{C})$, а для молекулярных жидкостей — значительные $(14,4\text{--}25,0) \cdot 10^{-4} \text{ г/}(\text{см}^3 \cdot ^\circ\text{C})$. Сами значения плотности изменяются в широких пределах: от 1,32 г/см³ для AlCl_3 до 4,91 г/см³ для PbCl_2 .

Вязкость молекулярных жидкостей значительно превосходит вязкость ионных расплавов.

Поверхностное натяжение фторидов и хлоридов щелочных металлов понижается от лития к цезию, что связано с уменьшением сил межионного притяжения.

Таблица 1.2

**Физико-химические свойства индивидуальных расплавленных солей
при температуре плавления**

Соль	$t_{\text{пл}},$ °C	$\rho,$ г · см ⁻³	$dp/dt \cdot 10^4$	$\eta,$ спз	$\sigma = a - b(t - t_{\text{пл}})$		$t_{\text{кип}},$ °C	t_+	$\chi,$ См · см ⁻¹
					a	b			
LiCl	600	1,501	4,3	1,81	140,2	0,076	1360	0,75	5,86
NaCl	800	1,549	6,3	1,49	114,1	0,071	1413	0,62	3,54
KCl	750	1,539	6,0	1,42	97,4	0,072	1500	0,62	2,42
MgCl ₂	712	1,682	2,9	4,69	138,6	0,128	1412	—	1,04
CaCl ₂	772	2,03	4,0	4,20	150	0,100	1510	—	2,02
BaCl ₂	1000	3,120	6,0	—	178,0	0,060	1560	—	2,06
AlCl ₃	194	1,32	25,0	—	—	—	182,7	—	$0,6 \cdot 10^{-6}$
PbCl ₂	500	4,907	14,4	5,53	138,0	—	—	0,24	1,48
LiF	850	1,798	4,4	—	255,2	0,126	—	—	8,46
NaF	1000	1,961	6,4	1,85	201,6	0,106	—	—	4,01
Na ₃ AlF ₆	1000	2,112	9,3	2,55	145,4	0,128	—	—	2,67

Температуры кипения чисто ионных солей выше, чем солей с ковалентной связью, где при испарении преодолеваются слабые силы взаимодействия между молекулами. Переход от хлоридов металлов 1-й и 2-й групп к хлоридам металлов 3-й группы также сопровождается понижением температуры кипения, что связано с увеличением доли ковалентных связей. Для чисто молекулярных соединений, типа хлоридов алюминия (182,7 °C), бора (12,5 °C), углерода (76,8 °C) и других, температура кипения имеет тот же порядок, что и для воды.

Электропроводность расплавленных солей изменяется в очень широких пределах. Молекулярные жидкости (AlCl₃), так же как и чистая вода, практически не проводят ток. Ионные расплавы обладают существенно большей электропроводностью по сравнению с водными растворами электролитов:

Элек- тролит	H ₂ O	40 % H ₂ SO ₄	20 % NiSO ₄	15 % CuSO ₄	25 % NaCl	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	AgCl
$\chi,$ Ом · см ⁻¹	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0,68	0,046	0,042	0,2135	3,75	1,58	0,11	4,81

Более высокая по сравнению с водными растворами (на порядок величины) электропроводность ионных расплавов дает возможность для существенной интенсификации электрометаллургических процессов.

Числа переноса катионов щелочных металлов (t_+) в хлоридах понижаются по мере роста радиуса катиона. В расплавленном криолите практически весь ток переносится ионами Na^+ ($t_{\text{Na}^+} = 1$), алюминий же входит в состав громоздких комплексных анионов и в переносе тока участия практически не принимает. Таким образом, физико-химические свойства индивидуальных расплавленных солей определяются характером реализующейся в них химической связи (ионной, ковалентной и т. д.).

В смесях солей за счет комплексообразования, в основе которого лежат различия в поляризующей силе катионов, изменяются характер химической связи и свойства расплавов. Пример ионообразующего взаимодействия приводит В. А. Избеков. AlBr_3 и SbBr_3 являются типичными молекулярными жидкостями, практически не проводят ток и поэтому не могут рассматриваться как электролиты для осуществления электрометаллургических процессов. При смешении их в соотношении 1:3 образуется комплексное соединение $\text{Al}(\text{SbBr}_4)_3$, диссоциирующее в расплавленном состоянии на ионы:



Этот расплав обладает приемлемой электропроводностью.

1.5. Растворимость в расплавленных солях металлов, сплавов и газов

Особенностью расплавленных солей является заметная растворимость в них продуктов электролиза: металлов, сплавов и газов, что может приводить к значительному снижению выхода по току из-за обратного взаимодействия продуктов.

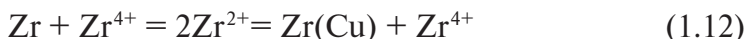
Растворимость металлов в расплавленных солях определяется температурой и составом солевой фазы. Так, при 811°C в NaCl растворяется 2,8 ат. % натрия, а при 1000°C — 33 ат. %. В MgCl_2 при 720°C растворяется 0,55 ат. % Mg, а при 900°C — 1,28 ат. %. Процесс раство-

рения может быть представлен химической реакцией образования ионов низшей валентности:



В соответствии с константой равновесия реакции (1.11) понижение активности MgCl_2 в расплавленном электролите должно пропорционально уменьшать растворимость металлического магния в соли. Действительно, в расплаве KCl-MgCl_2 ($f_{\text{MgCl}_2} = 0,01$) растворяется при 700°C лишь $0,004\%$ магния, что на два порядка меньше растворимости магния в MgCl_2 .

Появление в расплавленных солях в соответствии с реакциями типа (1.11) заметного количества ионов низшей валентности приводит к необычному для водных растворов явлению — переносу электроотрицательного металла, например Zr, через расплав солей на электроположительный металл, например медь, за счет реакции диспропорционирования ионов низшей валентности:



В основе — разные активность и концентрации ионов Zr^{4+} и Zr^{2+} у металлического Zr и сплава Zr-Cu .

Эта специфичная для расплавленных солей технология, впервые описанная профессором Института электрохимии УрО АН СССР Н. Г. Илющенко, широко используется для нанесения покрытий различного назначения на детали сложной конфигурации.

Специфично для расплавов солей также явление «катодного рафинирования», открытое Ю. К. Делимарским, О. Г. Зарубицким и др.

Исходный сплав $\text{Pb} + 4\% \text{Bi}$ катодно поляризуют в расплаве NaCl . При этом имеет место реакция



Образующееся соединение Na_3Bi солевого типа обладает заметной долей ионной связи, растворяется в NaCl , переносится к аноду, где окисляется по реакции



В результате реакций (1.13) и (1.14) катодный сплав освобождается (рафинируется) от висмута, который накапливается на аноде. Экономическая целесообразность катодного рафинирования заключается в том, что ток электролиза в этом процессе тратится лишь на удале-

ние 4 % висмута. В обычном процессе анодного рафинирования нужно пропустить количество электричества, необходимое для анодного растворения, а затем для катодного осаждения 96 % свинца.

Как видно из приведенного примера, в основе процесса катодного рафинирования лежит явление растворимости в расплавленных солях металлических соединений солевого типа со значительной долей ионной составляющей химической связи.

Процесс растворения в расплавах инертных газов (гелий, аргон, азот и т. д.) эндотермичен. Причем растворимость возрастает с увеличением радиусов аниона и катиона (от LiCl к CsCl, LiF — LiJ на 1,5 порядка) и уменьшается с увеличением размера газовой молекулы. Эти закономерности свидетельствуют о физическом механизме растворения в расплавленных солях инертных газов с образованием растворов внедрения.

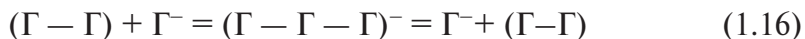
Для растворов галогенов в галогенидных расплавах механизм растворения более сложен: от эндотермического при растворении хлора в хлоридах до экзотермического при растворении иода в иодидах, причем величина растворимости изменяется от хлоридов к иодидам на 4 порядка. Эти закономерности качественно объясняются с позиции химической природы растворения галогенов, образования в расплавах комплексных анионов Γ_3^- по реакции



В ряду галогенидов щелочных металлов (МГ) от лития к цезию уменьшается прочность связи $M^+ - \Gamma^-$, увеличивается активность ионов Γ^- , что в соответствии с константой равновесия реакции (1.15) ведет к увеличению растворимости галогена.

В ряду галогенидов, например натрия от фторида к иодиду, прочность связи $Na^+ - \Gamma^-$ уменьшается, что повышает активность ионов Γ^- и способствует в соответствии с реакцией (1.15) большей растворимости в расплавленных солях соответствующего галогена (в рассматриваемом случае — иода в иодиде натрия).

Величины коэффициентов диффузии молекулярных галогенов в расплавах имеют значения $(0,5 - 2,0) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Эти величины на 2 порядка выше коэффициентов диффузии ионов в тех же расплавах. Объясняется эта аномально высокая подвижность с позиции комплексного строения ионов Γ_3^- эстафетным механизмом перемещения галогенов в соответствии с цепочкой



В результате перемещение галогена достигается не путем переноса его громоздких молекул (Γ_2), а путем обмена заряда между ионами (Γ^-) и атомами ($\Gamma - \Gamma$) галогена через образование промежуточного комплекса Γ_3^- .

Аномально высокая электропроводность растворенного галогена находит подтверждение в заметном увеличении электропроводности расплавленных галогенидов при насыщении их соответствующими галогенами.

1.6. Термодинамика гальванических элементов в расплавленных солях

Важнейшей термодинамической характеристикой электрохимической реакции является равновесный электродный потенциал. Так же как и в водных растворах, абсолютную величину электродного потенциала в расплавленных средах определить невозможно. Разности же электродных потенциалов доступны непосредственным и притом очень точным измерениям, поэтому в электрохимии расплавленных солей используют относительные величины потенциалов, измеряемые по отношению к какому-либо условно выбранному электроду сравнения, потенциал которого полагают равным нулю.

Электрод сравнения должен отвечать ряду требований. Основными из них являются устойчивость и воспроизводимость его потенциала.

Для расплавленных хлоридных электролитов наиболее подходит по своей природе в качестве электрода сравнения хлорный электрод, предложенный М. В. Смирновым [3]. Он представляет собой стержень из спектрально чистого графита, омываемый газообразным хлором. Потенциал хлорного электрода ($E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$), в соответствии с уравнением Нернста, определяется величиной стандартного потенциала ($E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$), давлением газообразного хлора (P_{Cl_2}) и активностью его ионов в электролите (a_{Cl^-}):

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}}. \quad (1.17)$$

В хлорной шкале потенциалов стандартный потенциал хлорного электрода принимается за нуль. Для чисто хлоридных расплавов $a_{\text{Cl}^-} = 1$ и при прецизионных измерениях необходимо учитывать лишь отклонения парциального давления хлора от атмосферного.

За стандартный потенциал любого электрода $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^\circ$ в хлорной шкале принимается величина ЭДС между этим электродом и стандартным ($P_{\text{Cl}_2} = 1$ атм, $a_{\text{Cl}^-} = 1$) хлорным электродом сравнения при активности ионов Me^{n+} , равной единице. Эта величина определяется как разность потенциалов хлорного и металлического (Me^{n+}/Me) электродов в расплавленной индивидуальной соли MeCl_n (NaCl , MgCl_2 , PbCl_2 и т. д.). Стандартный потенциал может быть рассчитан по известным термодинамическим характеристикам образования MeCl_n (ΔH° , ΔS° , ΔG°_T):

$$E_T^\circ = \frac{\Delta G_T^\circ}{nF} = \frac{(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)}{nF}. \quad (1.18)$$

Величины стандартных потенциалов ряда металлов в хлорной шкале ($(E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 0)$) для температур плавления индивидуальных солей:

Электрод	Li^+/Li	Na^+/Na	Mg^{2+}/Mg	Al^{3+}/Al	Pb^{2+}/Pb	Bi^{3+}/Bi	Sb^{3+}/Sb
E° , В	−3,58	−3,30	−2,64	−1,94	−1,30	−1,07	−0,80

Получаем ряд напряжений, дающий представление о последовательности электрохимических превращений в расплавленных хлоридах.

Сопоставление значений стандартных потенциалов по данным различных справочников показывает удовлетворительное (в пределах $\pm 0,02$ В) согласование лишь значений E_T° для индивидуальных хлоридов магния, стронция, скандия, иттрия, гольмия, тулия, лютеция, тория и урана. Для хлоридов бария, кальция, лития, эрбия, гадолиния, неодима, празеодима, церия, лантана, рубидия рассогласование значений E_T° достигает 0,1 В, для хлоридов натрия, калия, цезия, тербия, диспрозия, иттербия 0,2–0,4 В, для хлоридов самария и европия даже превышает 0,5 В. Обусловлено это рядом причин. Главной является сложность установления надежных термохимических данных для таких реакционноспособных веществ, какими являются щелочные, щелочно-земельные, редкоземельные, актиноидные элементы и их соединения. В результате пока нет оснований рассматривать имеющиеся значения E_T° как основополагающие для строгих термодинамических

расчетов. Смирнов М. В. справедливо отмечает, что для хлоридов большинства металлов значения E_T° очень приближенные, так как, кроме стандартных энтальпий и энтропии образования, для точных расчетов E_T° необходимо также знать энтальпии и температуры плавления солей и изменение их теплоемкостей в широких температурных интервалах.

Знание величин стандартного потенциала (E_{Me}^{n+}/Me) позволяет рассчитывать значение равновесного потенциала (E_{Me}^{n+}/Me), если известна активность ионов потенциалопределяющего элемента (a_{Me}^{n+}) в электролите:

$$E_{Me}^{n+}/Me = E_{Me}^{n+}/Me^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me}^{n+}, \quad (1.19)$$

$$a_{Me}^{n+} = f C_{Me}^{n+}, \quad (1.20)$$

где f — коэффициент активности ионов Me^{n+} ; C_{Me}^{n+} — ионно-долевая концентрация Me^{n+} .

Как правило, в реальных системах имеют дело с разбавленными растворами $MeCl_n$ в солевом расплаве (KCl–NaCl, KCl–LiCl и т. д.), активность Me^{n+} в которых подчиняется закону Генри ($f = \text{const}$).

В этом случае профессором М. В. Смирновым [3] предложено пользоваться значениями условного стандартного потенциала (E_{Me}^{*n+}/Me):

$$E_{Me}^{*n+}/Me = E_{Me}^{n+}/Me^\circ + \frac{RT}{nF} \ln f. \quad (1.21)$$

Зная его значение, можно рассчитать величину равновесного потенциала системы Me^{n+}/Me по ионно-долевой концентрации ионов Me^{n+} :

$$E_{Me}^{n+}/Me = E_{Me}^{*n+}/Me + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me}^{n+}. \quad (1.22)$$

Значения условных стандартных потенциалов с точностью до (0,01–0,02) В определяются экспериментально и приводятся в справочной литературе [3].

Нами для количественного описания электрохимического поведения сплавов по аналогии с уравнением (1.21) введено понятие «условного стандартного потенциала сплавов» ($E_{Me_1}^{**n+}/Me_1(Me)$, или E_1^{**}):

$$E_1^{**} = E_{Me_1}^{n+}/Me_1(Me)^\circ + \frac{RT}{nF} \ln (f_1/\gamma_1), \quad (1.23)$$

где γ_1 — коэффициент активности металла Me_1 в жидком сплаве; $Me_1(Me)$ — постоянная для разбавленных растворов величина; Me — металл-растворитель [2].

В табл. 1.3 систематизированы усредненные значения коэффициентов активности ряда электроотрицательных элементов (M) в жидких металлах (Me) для указанного интервала концентраций M в Me (x) и среднеквадратичное отклонение логарифма коэффициента активности ($\pm \lg \gamma$).

Таблица 1.3

Усредненные для концентраций (x) значения (γ) коэффициентов активности m в жидком металле Me и среднеквадратичное отклонение $\lg \gamma$

M	Me	T, K	$x \cdot 10^2$	γ	$\pm \lg \gamma$
U	Bi	973	0,04–0,93	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,05
Th	Bi	1073	0,14–0,80	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,03
Ce	Bi	702	2,77–4,70	$6,8 \cdot 10^{-16}$	0,05
U	Bi	964	0,05–2,20	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,03
U	Bi	1061	0,13–4,38	$8,5 \cdot 10^{-4}$	0,03
La	Bi	813	0,10–1,44	$1,5 \cdot 10^{-13}$	0,05
La	Bi	913	0,16–4,21	$5,9 \cdot 10^{-12}$	0,04
Pu	Bi	738	0,14–0,64	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0,05
Pu	Bi	833	0,11–1,65	$2,9 \cdot 10^{-9}$	0,05
Sr	Sn	900	0,36–1,3	$4,4 \cdot 10^{-10}$	0,04
Sr	Pb	900	1,6–2,9	$4,4 \cdot 10^{-9}$	0,04
Sr	Bi	900	1,6–5,0	$1,0 \cdot 10^{-11}$	0,06
Mn	Zn	980	4,37–7,99	1,02	0,02
Mn	Zn	1080	4,37–7,99	1,02	0,03
Be	Zn	867	0,01–0,20	390	0,02
Be	Zn	966	0,006–0,43	177	0,05

Допускаемому для рекомендуемых величин отклонению ($\pm 0,05$ логарифмических единиц) соответствуют все рассмотренные системы как со значительными отрицательными отклонениями от закона Рауля (Ce—Bi, La—Bi, Pu—Bi, Sr—Sn, Sr—Pb, Sr—Bi), близкие к идеальным (Mn—Zn), так и с большими положительными отклонениями от законов идеальных растворов (Be—Zn). Важно, что все эти растворы являются разбавленными. Концентрация M в них, как правило, не превышает $x_m = 0,03–0,05$, что можно считать верхней границей применимости закона Генри для жидкометаллических растворов. Растворимость редкоземельных и актиноидных элементов в легкоплавких металлах при 800–1100 К, как правило, не превышает этих величин. Поэтому эти растворы подчиняются закону Генри вплоть

до насыщения. Это обстоятельство впервые было установлено нами при определении методом ЭДС растворимости урана в жидком висмуте. По измерениям ЭДС между двухфазными ($\text{ж} + \text{UBi}_2$) сплавами и металлическим ураном была установлена температурная зависимость активности урана в насыщенных им висмутовых растворах, которая в интервале температур 773–1073 К описывается уравнением

$$\lg a_{\text{U}} = 2,36 - \frac{7177}{T} \pm 0,008. \quad (1.24)$$

Температурная зависимость коэффициента активности урана в гомогенных растворах U-Bi была определена ранее:

$$\lg \gamma_{\text{U}} = 0,71 - \frac{3995}{T} \pm 0,04. \quad (1.25)$$

Для растворимости урана в висмуте (X_{U}) получили соотношение, которое представляет собой разность уравнений (1.24) и (1.25):

$$\lg X_{\text{U}} = 1,65 - \frac{3182}{T} \pm 0,05. \quad (1.26)$$

Согласно выражению (1.26) при 773 и 1073 К в жидком висмуте растворяется 0,0034 и 0,048 ат. доли урана соответственно, что хорошо подтверждает значения 0,0045 и 0,048, полученные для соответствующих температур методом высокотемпературной фильтрации насыщенных ураном жидких висмутовых растворов.

В дальнейшем метод ЭДС успешно применялся для определения растворимости редкоземельных и актиноидных элементов в легкоплавких электроположительных металлах.

В табл. 1.4 приведены условные стандартные потенциалы сплавов урана с различными легкоплавкими металлами в расплаве на основе KCl—NaCl, рассчитанные по уравнению (1.23). Значения условного стандартного потенциала системы U^{3+}/U ($E^* = -3,01 + 6,6 \cdot 10^{-4} T$) взяты из монографии М. В. Смирнова, уравнения температурной зависимости коэффициента активности урана в разбавленных жидкометаллических растворах — из работы [8]. Видно, что в зависимости от природы жидкометаллического растворителя значения $E_{\text{U}^{3+}/\text{U}(\text{Me})}^*$, а значит, и потенциалы сплавов изменяются более чем на 0,6 В.

Таблица 1.4

Значения $E^*_{U^{3+}/U(Me)}, В$, в расплаве $KCl-NaCl-UCl_3$

<i>Me</i>	$\lg \gamma_U = a + b/T$		$E^{**} = a + b/T$		E^{**} при <i>T</i> , К	
	<i>a</i>	$-b$	$-a$	$b \cdot 10^4$	1000	1100
Zn	2,44	3685	2,77	5,0	2,27	2,22
Cd	3,03	885	2,95	4,6	2,49	2,44
Al	3,84	7505	2,51	4,1	2,10	2,06
Ga	1,38	4984	2,68	5,7	2,11	2,05
In	2,36	2033	2,88	5,0	2,38	2,33
Tl	0,49	-2675	3,19	6,3	2,56	2,50
Sn	0,56	3420	2,78	6,2	2,16	2,10
Pb	2,97	2361	2,85	4,6	2,39	2,39
Di	1,05	4328	2,72	5,9	2,13	2,07
Sb	0,44	6797	2,56	6,3	1,93	1,87

Условный стандартный потенциал церия в расплаве $KCl-LiCl$ изменяется с температурой по уравнению $E^*_{Ce^{3+}/Ce} = -3,61 + 7,4 \cdot 10^{-4} T$. В табл. 1.5 приведены условные стандартные потенциалы сплавов церия с различными легкоплавкими металлами в расплаве $KCl-LiCl$, рассчитанные по формуле при использовании значений и температурных зависимостей коэффициента активности церия в жидкометаллических растворах.

Таблица 1.5

Значения $E^*_{Ce^{3+}/Ce(Me)}, В$, в расплаве $KCl-LiCl-CeCl_3$

<i>Me</i>	$\lg \gamma_{Ce} = a + b/T$		$E^{**} = a + b/T$		E^{**} при <i>T</i> , К		
	<i>a</i>	$-b$	$-a$	$b \cdot 10^4$	800	900	1000
Zn	5,94	12983	2,75	3,5	2,47	2,43	2,40
Al	4,19	11227	2,87	4,6	2,50	2,46	2,41
In	2,41	8648	3,04	5,8	2,58	2,52	2,46
Bi	2,00	11412	2,86	6,1	2,37	2,31	2,25
Ga	1,95	10535	2,91	6,1	2,42	2,36	2,30
Sn	1,53	10514	2,91	6,4	2,40	2,33	2,27
Pb	0,39	6847	3,16	7,1	2,59	2,52	2,45
Sb	1,44	13811	2,70	6,4	2,19	2,12	2,06

В зависимости от природы рассмотренных жидкометаллических растворителей и температуры значения $E^*_{Ce^{3+}/Ce(Me)}$, а значит, и потенци-

алы сплавов Ce—Me изменяются более чем на 0,5 В. Значения $E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}}^*$ существенно отрицательнее значений $-E_{\text{U}^{3+}/\text{U}}^* (Me)$.

В табл. 1.6 приведены условные стандартные потенциалы сплавов лантана с различными легкоплавкими металлами в расплаве KCl—LiCl, рассчитанные по формуле (1.23) с учетом $E_{\text{La}^{3+}/\text{La}}^* = -3,60 + 6,90 \cdot 10^{-4} T$ [8] и температурных зависимостей коэффициента активности лантана в жидкометаллических растворах.

Таблица 1.6

Значения $E_{\text{La}^{3+}/\text{La}(Me)}^{**}$ В, в расплаве KCl—LiCl—LaCl₃

<i>Me</i>	$\lg \gamma_{\text{La}} = a + b/T$		$E^{**} = a + bT$		E^{**} при <i>T</i> , К	
	<i>a</i>	$-b$	$-a$	$b \cdot 10^4$	900	1000
Zn	5,05	12473	2,77	3,56	2,45	2,41
Cd	4,16	9738	2,96	4,15	2,59	2,54
Al	3,01	9892	2,95	4,91	2,51	2,46
Ga	4,72	13333	2,72	3,78	2,38	2,34
In	2,73	9508	2,97	5,09	2,51	2,46
Tl	2,36	8153	3,06	5,34	2,58	2,53
Sn	4,2b	13377	2,72	4,08	2,35	2,31
Pb	−0,07	6618	3,16	6,95	2,53	2,46
Bi	0,94	11158	2,86	6,28	2,29	2,23

Зная E_1^{**} , можно рассчитать равновесный потенциал сплава при любых температуре, концентрации ионов Me_1^{n+} в электролите, атомов *Me* в жидкометаллическом электроде $X_{Me_1(Me)}$:

$$E_1 = E_1^{**} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Me_1}^{n+}}{X_{Me_1(Me)}}. \quad (1.27)$$

Величины E_1^{**} надежно с высокой точностью определяют экспериментально по уравнению (1.27), зная величину равновесного потенциала сплава (E_1) при известных концентрациях ионов Me_1^{n+} в соли, атомов Me_1 в жидком металле *Me*. Менее точно значения E_1^{**} рассчитываются по уравнению (1.23). К тому же не всегда известны все необходимые для расчетов сведения.

Известно выражение для потенциала полуволны ($E_{1/2}$) в полярографическом анализе с капаящим ртутным электродом:

$$E_{1/2} = E_{M_1^{n+}/M_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1}{\gamma_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{ам}} \delta}{D \delta_{\text{ам}}}, \quad (1.28)$$

где $D_{\text{ам}}$, $\delta_{\text{ам}}$ — коэффициент диффузии атомов M_1 и толщина диффузионного слоя в амальгаме;

D , δ — коэффициент диффузии ионов M_1^{n+} и толщина диффузионного слоя в электролите.

С учетом уравнения (1.23) выражение (1.28) принимает вид

$$E_{1/2} = E_{M_1^{n+}/M_1(\text{Me})}^{**} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{ам}} \delta}{D \delta_{\text{ам}}}. \quad (1.29)$$

Таким образом, если известны параметры диффузионной кинетики в амальгаме и в электролите, можно однозначно по результатам измерения поляризации ($E_{1/2}$) определить условный стандартный потенциал сплава (E^{**}). Сложность, как правило, представляет установление достоверных значений δ и $\delta_{\text{ам}}$.

В соответствии с развитой Левичем теорией конвективной диффузии толщина диффузионного слоя δ может быть оценена по соотношению

$$\delta = D^{1/3} v_{\text{ам}}^{1/6} l^{1/2} v_0^{-1/2}, \quad (1.30)$$

где $v_{\text{ам}}$ — кинематическая вязкость жидкости; l — расстояние от края электрода; v_0 — скорость движения жидкости.

Подставив выражение (1.29) для амальгамы и электролита в уравнение (1.28), полагая равными скорости относительного движения прилегающих слоев амальгамы и электролита при любом расстоянии от края электрода, получаем достаточно строгое и простое соотношение для расчета δ'' — разности величин $E_{1/2}$ и E^{**} :

$$\delta'' = E_{1/2} - E^{**} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{ам}}^{2/3} v_{\text{ам}}^{1/6}}{D^{2/3} v_0^{1/6}}, \quad (1.31)$$

где $v_{\text{ам}}$ — кинематическая вязкость амальгамы; v — кинематическая вязкость электролита.

Выполненные расчеты показали, что для всех рассмотренных систем металл—соль при всех разумных с технологической точки зрения температурах отклонение потенциала полувольты от условного стандарта потенциала сплава находится в пределах $\pm 0,03$ В, что близко к погрешности измерения $E^{**} (\pm 0,02$ В).

Таким образом, теоретическими оценками и экспериментальными результатами показана близость условного стандартного потенциала

сплава и потенциала полуволны. Это позволяет оценить значения условных потенциалов сплавов по поляризационным измерениям и использовать накопленный в литературе обширный фактический материал о значениях потенциалов полуволны для оценки коэффициентов разделения и констант равновесия реакций с участием сплавов.

Натриевая шкала электродных потенциалов

Хлорный электрод сравнения и хлорная шкала потенциалов нашли самое широкое применение.

Недостатком хлорного электрода сравнения является то, что этот электрод пригоден только для хлоридных расплавов. Большей универсальностью обладает натриевый электрод сравнения [4], выполненный в виде чистого металла либо сплава с известной активностью в нем натрия. Потенциал этого электрода, в соответствии с уравнением Нернста, определяется стандартным потенциалом системы Na^+/Na , активностью ионов натрия в электролите (a_{Na^+}) и активностью атомов натрия в сплаве ($a_{\text{Na}(\text{Me})}$):

$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{Na}(\text{Me})}). \quad (1.32)$$

Для индивидуальной расплавленной соли (NaCl , NaF , NaBr и т. д.) и их смесей $a_{\text{Na}^+} = 1$, для чистого натрия ($a_{\text{Na}(\text{Me})} = 1$) величина потенциала равна стандартному потенциалу натриевого электрода, который в натриевой шкале потенциалов принимается равным нулю.

В табл. 1.7 приведены стандартные электродные потенциалы металлов в индивидуальных расплавленных галогенидах при $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^{\circ} = 0$.

Таблица 1.7

Стандартные электродные потенциалы металлов в расплавленных галогенидах

Электрод	$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ}$, В, в расплавленных галогенидах			
	фториды	хлориды	бромиды	иодиды
Li^+/Li	0,23	−0,28	−0,29	−0,38
K^+/K	−0,06	−0,15	−0,18	−0,16
Mg^{2+}/Mg	0,52	0,66	0,72	0,74
Al^{3+}/Al	—	1,36	1,46	1,50
Pb^{2+}/Pb	—	2,00	1,83	1,70
Bi^{3+}/Bi	—	2,23	2,15	2,05
Sb^{3+}/Sb	—	2,50	2,21	2,09

Видно, что ряды напряжений в различных расплавленных солях могут изменяться. Так, литий в хлоридах, бромидов и иодидах более отрицателен, чем калий. Во фторидах же эти металлы меняются местами. Изменяется и разность потенциалов, связанная с возможностью разделения элементов. Так, при переходе от хлоридов к иодидам величина ΔE^* для пары Al–Pb уменьшается с 0,64 до 0,20 В, а для пары Pb–Bi возрастает с 0,23 до 0,35 В.

Часто в качестве электродов сравнения используют металлические полуэлементы, например, Pb/электролит + 10 мас. % PbCl₂//, Ag/электролит + 1 % AgCl//. Получаемые при этом значения потенциалов лучше привязывать к хлорному либо натриевому электроду сравнения. Необходимо также помнить, что потенциал свинцового либо серебряного электрода зависит от концентрации соли (PbCl₂ либо AgCl), а она может изменяться во времени, и в прецизионных измерениях ее лучше контролировать анализом.

Отметим также, что движущая сила любого электрохимического процесса — разница потенциалов электродов — не зависит от электрода сравнения (хлорный, натриевый или свинцовый) и выбранной шкалы.

1.7. Примеры решения задач и задания

Расчет величин равновесных потенциалов в расплавленных солях

Расчет величин равновесных потенциалов в расплавленных солях формально производится по таким же уравнениям, что и для водных растворов. Однако за величину стандартного потенциала E° принимается напряжение разложения индивидуальной расплавленной соли, например MgCl₂. Условный стандартный потенциал рассчитывается по величинам E° и коэффициента активности ионов соли (f):

$$E^* = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln f. \quad (1.33)$$

Концентрация C выражается в мольных долях, а величина равновесного потенциала рассчитывается по уравнению

$$E = E^* + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}. \quad (1.34)$$

Пример

Найти равновесный потенциал магния в расплаве KCl+NaCl + +35 мас. % MgCl₂ при 650 °С, если известно, что величина условного

стандартного потенциала системы Mg^{2+}/Mg в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ изменяется с температурой по уравнению

$$E^*_{\text{В}} = -3,292 + 0,622 \cdot 10^{-3} T.$$

Решение

Находим значение E^* при 650°C :

$$E^* = -3,292 + 0,622 \cdot 10^{-3} \cdot 923 = -2,718 \text{ В.}$$

Учитывая, что $M_{\text{MgCl}_2} = 95,3$, а средний молекулярный вес расплава $\text{KCl}-\text{NaCl} = 66,5$, находим мольно-долевую концентрацию MgCl_2 в расплаве:

$$C = (\% \text{MgCl}_2 / 95,3) / [(\% \text{MgCl}_2 / 95,3 + (100 - \% \text{MgCl}_2) / 66,5)] = \\ = (35 / 95,3) / [35 / 95,3 + 65 / 66,5] = 0,273.$$

Подставляем соответствующие значения в уравнение (1.34):

$$E = E^* + \frac{RT}{nF} \ln C = -2,718 + \frac{8,314 \cdot 923}{2 \cdot 96484} \ln 0,273 = -2,770 \text{ В.}$$

Таким образом, равновесный потенциал магния равен $-2,770 \text{ В}$.

Индивидуальные контрольные задания

Рассчитать равновесный потенциал магния в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при содержании MgCl_2 , мас. %, численное значение которого соответствует порядковому номеру студента в журнале академической группы, при температурах 700°C (группа 1), 750°C (группа 2), 800°C (группа 3).

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите области применения электрометаллургии расплавленных солей.
2. Опишите ячейковую модель расплавленных солей.
3. Опишите дырочную модель расплавленных солей.
4. На диаграмме состояния с инконгруэнтно-плавящимся соединением укажите, назовите и обоснуйте неинвариантные точки. Сформулируйте условия образования таких соединений.

5. На диаграмме состояния эвтектического типа укажите, назовите и обоснуйте невариантные точки. Сформулируйте условия реализации таких диаграмм состояния.
6. На диаграмме состояния с конгруэнтно-плавящимся соединением укажите, назовите и обоснуйте невариантные точки. Сформулируйте условия образования таких соединений.
7. Криоскопическая константа криолита равна 41 К/моль, а молярное понижение температуры 123 К/моль. Что из этого следует?
8. Криоскопическая константа криолита равна 41 К/моль, а молярное понижение температуры 41 К/моль. Что из этого следует?
9. Криоскопическая константа криолита равна 41 К/моль, а молярное понижение температуры 82 К/моль. Что из этого следует?
10. Приведите пример и характерные свойства ионного расплава.
11. Приведите пример ионообразующего взаимодействия молекулярных солей.
12. Приведите пример и характерные свойства молекулярной жидкости.
13. Поясните природу растворов металлов в расплавленных солях.
14. Объясните механизм аномально высокой подвижности галогенов в галогенидных расплавах.
15. Поясните в чем сущность процесса «катодного рафинирования».
16. Каково устройство хлорного электрода сравнения, погрешность при измерениях?
17. «Условные стандартные потенциалы» металлов в расплавленных солях, расчет, определение.
18. «Стандартный потенциал» в расплавленных солях, их расчет, экспериментальное определение.
19. «Условные стандартные потенциалы сплавов» в расплавленных солях, их расчет, экспериментальное определение.
20. Назовите особенности электродных процессов в расплавленных средах.
21. Каковы особенности строения двойного электрического слоя в расплавах, что они определяют?
22. Механизмы «анодного эффекта» в расплавленных солях, его устранение.
23. Электропроводность расплавленных солей, ее связь с интенсивностью электролита.
24. Токи обмена в расплавленных солях, их связь с поляризацией и избирательностью рафинирования.

2. Кинетика электродных процессов в расплавах

Основные особенности электродных процессов в водных растворах — их многостадийность и гетерогенность — сохраняют свое значение и для расплавленных солей, определяя существование в расплавах трех вышеизложенных типов поляризации:

- электрохимической, связанной с замедленной стадией переноса заряда, собственно акта разряд-ионизация;
- концентрационной, обусловленной замедленной доставкой вещества к фронту электрохимической реакции либо замедленным отводом от него образующихся продуктов;
- фазовой, обусловленной затруднениями в образовании новой фазы: жидкой, твердой либо газообразной.

Особенности электрохимической поляризации в расплавах определяются строением двойного электрического слоя (ДЭС). Первые исследования электрокапиллярных явлений в расплавах выполнены С. В. Карпачевым и А. Г. Стромбергом в 30-е годы XX в. Позднее эти результаты были дополнены прямыми измерениями емкости двойного электрического слоя, позволившими установить особенности ДЭС в расплавленных солях. Если в водных растворах максимальные значения емкости ДЭС для ионного слоя, представленного катионами, имеют величины 16–20 мкФ/см², а для ионного слоя, представленного более деформируемыми анионами, — 35–40 мкФ/см², то для расплавленных солей даже минимуму емкостной кривой отвечают очень большие значения емкости — 20–75 мкФ/см².

Объяснение этого факта дано в работах А. И. Сотникова, Р. Р. Догонадзе, развивших представления О. А. Есина о знакопеременном строении ДЭС в расплавах, обусловленном существованием в расплавах комплексных и автокомплексных группировок, поляризуемых в диполи под действием сил электрического поля в двойном электрическом слое (см. рис. 2.1).

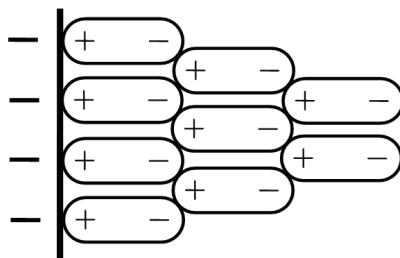


Рис. 2.1. Знакопеременное строение ДЭС по Есину-Догонадзе

При этом резко возрастает избыточный заряд в ДЭС, он распространяется на большую глубину (на несколько слоев, имеющих противоположный заряд) и является более инерционным. Изменение заряда поверхности электрода не ведет к моментальной перестройке в ионной обкладке, сложившееся строение которой поддерживается контактирующими слоями электролита, имеющими противоположный заряд. Именно так в рамках этой модели можно объяснить установленный в работах М. В. Смирнова с сотрудниками факт, что в расплавленных солях потенциал минимума емкости, как правило, не совпадает с потенциалом нулевого заряда, что может быть связано с неравновесным состоянием ДЭС при измерениях.

Высокая концентрация зарядов в двойном электрическом слое обуславливает значительные величины токов обмена на границе раздела металл — расплавленная соль (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Значения токов обмена и коэффициентов переноса

Реакция	Расплав	$t, ^\circ\text{C}$	$i_0, \text{A}/\text{cm}^2$	α
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	KCl–LiCl	450	4,6	0,1
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	KCl–LiCl	450	3,0	0,56
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	KCl–LiCl	450	0,7	0,45
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	KCl–LiCl	450	0,1	0,16
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	KCl–NaCl	700	3,5	0,23

Благодаря высоким токам обмена электрохимическая поляризация для металлических электродов в расплавленных солях незначительна, хотя для других электродов (например, с газовыделением) она может играть заметную роль.

Несмотря на высокие температуры при электролизе расплавов из-за их сопоставимой с водными растворами вязкости, коэффициенты

диффузии ионов ($4 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$), толщины диффузионного слоя ($10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}$) близки к их значениям для водных растворов, поэтому концентрационная поляризация в расплавах играет важную роль. На ускорение массопереноса в расплавах большое влияние оказывают миграция ионов, участвующих в переносе тока, и конвективное перемешивание. В связи с этим параметры диффузионной кинетики в расплавах детально изучены.

Сохраняет свои важные позиции в расплавах и фазовая поляризация. Особенно велика ее роль при образовании на электродах твердых фаз и газообразных продуктов.

2.1. Коррозия жидких металлов и сплавов в расплавленных галогенидах

За последние годы появился ряд работ, посвященных основным закономерностям процесса коррозии металлов в хлоридных расплавах. В одной из первых работ этого плана на примере коррозии циркония в расплавленной смеси хлоридов калия и натрия было показано, что в основе механизма коррозии металлов лежит их электрохимическое взаимодействие с расплавом солей. При этом в качестве окислителей могут выступать и катионы щелочных металлов, которые восстанавливаются у поверхности электроотрицательных металлов с образованием растворов щелочных металлов в их расплавленных хлоридах. В условиях неизотермической ячейки это равновесие постоянно смещается из-за перекачки растворенного щелочного металла через газовую фазу в холодную зону ячейки. В результате имеет место не затухающая во времени коррозия электроотрицательного металла.

С помощью потенциостата установлены катодные плотности тока i , $\text{мА}/\text{см}^2$, которыми надо поляризовать в неизотермической ячейке электрод в расплавах $\text{KCl} - \text{NaCl}$ и $\text{KCl} - \text{LiCl}$, чтобы поддерживать его потенциал при определенном электроотрицательном значении E : для расплава $\text{KCl} - \text{NaCl}$

$$\lg i = -\frac{2700}{T}(E + 4,02 - 1,5 \cdot 10^{-3}T), \quad (2.1)$$

для расплава KCl—LiCl

$$\lg i = -\frac{2700}{T}(E + 3,61 - 1,0 \cdot 10^{-3}T). \quad (2.2)$$

Рассматриваемые плотности тока характеризуют окислительную способность указанных расплавов в неизотермической ячейке по отношению к электроду с известным потенциалом. В табл. 2.2 проведено сравнение скоростей саморастворения, рассчитанных по приведенным уравнениям, с систематизированными в работе известными литературными данными по коррозии электроотрицательных металлов в хлоридных расплавах.

Удовлетворительное согласие расчетных и опытных значений свидетельствует о справедливости установленных соотношений для оценки скорости саморастворения электроотрицательных металлов в исследованных расплавах при неизотермичности ячейки.

Нами изучена коррозия жидких сплавов U—Bi в расплаве KCl—NaCl при 973 и 1073 К. Сплав с $x_{\text{Bi}} = 0,04$ готовили сплавлением точных навесок урана и висмута непосредственно в электролитической ячейке и выдерживали в течение заданного времени под слоем расплавленного электролита в атмосфере очищенного аргона. Во время опыта измеряли потенциал сплава относительно хлорного электрода. Электролит, сплав и шламовую фракцию анализировали на содержание в них урана. На рис. 2.2 показана зависимость уменьшения количества урана в жидком сплаве от времени выдержки.

Таблица 2.2

Скорости саморастворения, рассчитанные по уравнениям (2.1); (2.2),
взятые из [5]

T, К	Электролит	Металл	–E, В	i, мА/см ²	
				расчет	опыт
690	KCl—LiCl	Ce	3,19	11	6
885	KCl—LiCl	Ce	3,08	12	14
873	KCl—LiCl	La	3,16	21	12
973	KCl—LiCl	La	3,12	22	16
973	KCl—NaCl	U	2,57	1,02	1,50
973	KCl—NaCl	Zr	2,25	0,14	0,10
1073	KCl—NaCl	Zr	2,23	0,35	0,40
1173	KCl—NaCl	Zr	2,21	0,73	0,48

Результаты изучения коррозии урана из сплава U—Bi в расплаве KCl—NaCl показаны на рис. 2.2.

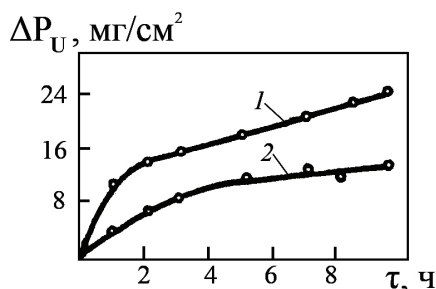
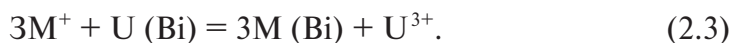


Рис. 2.2. Коррозия урана из сплава U—Bi в расплаве KCl—NaCl при 1073 К (1) и 973 К (2)

Скорость коррозии урана в первые два часа значительна и достигает 4 мг/см²·ч при 973 К и 12 мг/см²·ч при 1073 К. Это связано с тем, что определенная часть урана переходит в расплав солей по обменной реакции с ионами щелочных металлов:



Действительно, проведенный пламенно-фотометрический анализ уранвисмутовых сплавов, выдержанных в контакте с расплавом KCl—NaCl до установления постоянного потенциала, показал наличие в них определенного количества калия и натрия: при 973 К — 0,036 (мас. %) Na и 0,040 (мас. %) K, при 1073 К — 0,051 (мас. %) Na и 0,046 (мас. %) K. Переход щелочных металлов в сплав сопровождается ионизацией эквивалентных количеств урана. При навесках сплава примерно 2,5 г на 1 см² поверхности раздела с электролитом эти количества составляют 5,1 и 6,8 мг/см² при 973 и 1073 К соответственно.

Со временем скорость коррозии уменьшается, достигая постоянного значения после четырехчасовой выдержки при 973 К и двухчасовой — при 1073 К. За это же время устанавливается стационарный потенциал сплава. По его значению можно оценить ток коррозии двумя различными способами.

Во-первых, использовано известное из литературы соотношение, адаптированное к сплавам:

$$\lg i_k = 5040 \frac{n}{T} [E_{\text{стац}} - (E_{U^{3+}/U}^* - \Delta E)] + \lg \frac{nFDd}{M\delta}, \quad (2.4)$$

где T — температура опыта, К; $E_{U^{3+}/U}^*$ — условный стандартный потенциал урана в расплаве $KCl-NaCl$, В; $E_{\text{стац}}$ — стационарный потенциал сплава, В; ΔE — ЭДС между металлическим ураном и сплавом, В; D — коэффициент диффузии ионов U^{3+} , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; d — плотность расплавленного электролита, $\text{г}/\text{см}^3$; δ — толщина диффузионного слоя электролита ($1 \cdot 10^{-2}$ см); M — средняя молекулярная масса электролита.

Данное соотношение справедливо, если концентрация прокорродировавшего металла в электролите близка к нулю. Опыты показывают, что это условие выполняется. Практически весь прокорродировавший уран находился в шламовой фракции, а в 15 г электролита присутствовало лишь 0,1–0,4 мг урана. Используемые в расчетах по уравнению (2.4) исходные данные и полученные результаты приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты расчета по уравнению (2.4) скоростей коррозии урана из сплавов $U-Bi$ в расплав $KCl-NaCl$

$T, \text{ К}$	$-E_{\text{стац}}, \text{ В}$	$E_{U^{3+}/U}^*, \text{ В}$	$\Delta E, \text{ В}$	$d, \text{ г}/\text{см}^3$	$D_{U^{3+}} \cdot 10^5, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$i_k \cdot 10^4, \text{ А}/\text{см}^2$
973	2,315	2,363	0,317	1,59	3,0	1,4
1073	2,255	2,296	0,316	1,53	4,0	4,0

Экспериментально найденные значения установившейся скорости коррозии урана ($1,6 \cdot 10^{-4}$ и $4,1 \cdot 10^{-4}$ $\text{А}/\text{см}^2$ при 973 и 1073 К соответственно) совпадают с расчетными, что подтверждает электрохимический характер коррозии жидких сплавов $U-Bi$ в расплаве $KCl-NaCl$.

Для оценки скорости коррозии урана из сплавов $U-Bi$ можно воспользоваться и уравнением (2.1). Подставив в него значения стационарных потенциалов сплавов при 973 К (–2,315 В) и 1073 К (–2,255 В), получаем (табл. 2.3) равные $2,1 \cdot 10^{-4}$ и $4,1 \cdot 10^{-4}$ $\text{А}/\text{см}^2$ соответственно. Хорошее согласие расчетных и опытных данных свидетельствует о том, что установившиеся скорости коррозии металлов и сплавов в неизотермической ячейке обусловлены окислительной способностью хлоридных расплавов и однозначно определяются температурой и потенциалом металла или сплава.

Использованы возможности жидкого алюминиевого электрода для количественного изучения окислительной способности расплавленных галогенидов щелочных металлов. Жидкое состояние алюминия позволяет точно зафиксировать поверхность раздела металл–элек-

тролит. Потенциал алюминиевого электрода можно изменять в широких пределах в зависимости от соотношения в электролите ионов фтора и алюминия. Изучали коррозию алюминия во фторидно-хлоридных расплавах. Величину коррозии определяли по убыли веса коррозийка металла. Результаты представлены на рис. 2.3.

По касательным к кривым $\Delta P_M(\tau)$ установили скорости коррозии алюминия (табл. 2.4.).

Таблица 2.4

**Скорость коррозии алюминия в расплаве KCl—NaCl,
содержащем 10 (мас. %) NaF**

T, К	τ, ч	Потенциал алюминия, В	Скорость коррозии, мА/см ²	
			опытная	расчетная
973	2	–2,965	10,3	13,2
	3	–2,925	9,1	10,2
	4	–2,903	8,5	9,0
	5	–2,898	7,8	8,6
1073	3	–2,893	13,6	16,4
	4	–2,876	11,7	14,8
	5	–2,857	11,0	13,3
	6	–2,847	10,4	12,5
	7	–2,824	10,0	11,0
	8	–2,802	9,0	9,6

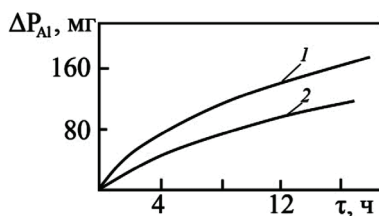


Рис. 2.3. Коррозия жидкого алюминия в расплаве KCl—NaCl, содержащем 10 мас. % NaF, при 1073 К (1) и 973 К (2). $S_{Al} = 3 \text{ см}^2$

Скорость коррозии алюминия во фторсодержащих расплавах значительна и имеет тенденцию к уменьшению по мере увеличения потенциала алюминия. Она хорошо согласуется с рассчитанной по величине потенциала электрода при использовании соотношения 2:1, установленного для расплава KCl—NaCl потенциостатическим методом.

Выполненные исследования позволили установить электрохимическую природу коррозии жидких металлов и сплавов в хлоридных рас-

плавах, подтвердить не прекращающийся во времени характер этого процесса, возможность количественной оценки скорости коррозии по значению потенциала электрода и установленной экспериментально с помощью потенциостата зависимости, характеризующей окислительную способность расплавов KCl—NaCl и KCl—LiCl .

Исследование коррозии жидких металлов и сплавов позволяет обоснованно трактовать участки поляризационных кривых при низких анодных плотностях тока.

2.2. Кинетика анодных процессов

Результаты электрорафинирования металлов и сплавов во многом определяются избирательностью анодных процессов. Для правильной их организации полезную информацию дает изучение анодной поляризации в расплавленных солевых электролитах как жидких металлов-растворителей, так и сплавов на их основе [5].

Результаты измерений анодной поляризации жидкого алюминия в расплаве KCl—NaCl представлены на рис. 2.4.

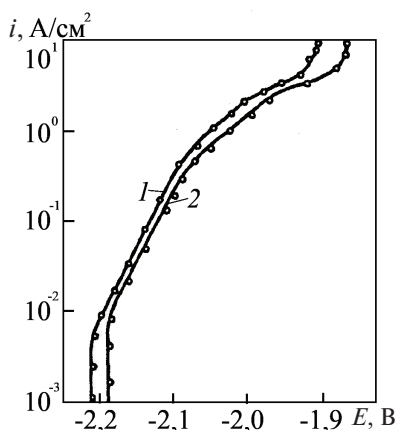


Рис. 2.4. Анодная поляризация алюминия в расплаве KCl—NaCl при 973 К (1) и 1073 К (2)

В области низких значений плотности тока потенциал анода не изменяется и близок к стационарному потенциалу алюминия. На этом участке поляризационной кривой значения анодной плотности тока

сопоставимы с токами самопроизвольного растворения алюминия за счет коррозии.

При плотностях тока выше $5 \cdot 10^{-3}$ (973 K), $1 \cdot 10^{-2}$ (1073 K) А/см² потенциал анода начинает смещаться в сторону положительных значений вследствие того, что концентрация ионов алюминия в приэлектродном слое расплава начинает превышать созданную коррозией. В широком интервале плотностей тока (от $(5-10) \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ А/см²) поляризация анода в координатах $E - \lg i$ имеет прямолинейный характер. Уравнения прямых имеют следующий вид:

$$E = -2,053 + 0,072 \lg i \text{ (1073 K)}, \quad (2.5)$$

$$E = -2,066 + 0,070 \lg i \text{ (973 K)}.$$

Валентность ионов алюминия, вычисленная по значениям предлогарифмических коэффициентов уравнений (2.5), близка к трем (2,96 при 1073 K; 2,76 при 973 K).

При плотности тока выше 0,5 А/см² наблюдается изменение наклона поляризационных кривых, которое связано с накоплением хлорида алюминия в приэлектродном слое до таких концентраций, когда его поведение в расплаве перестает подчиняться законам разбавленных растворов. Излом на поляризационных кривых наблюдается при потенциале $-2,075$ В, отвечающем содержанию в расплаве 0,18 мас. % Al^{3+} . При более высоких концентрациях начинает уменьшаться коэффициент диффузии ионов алюминия, что приводит к более заметному обогащению приэлектродного слоя хлоридом алюминия, а следовательно, и к большей поляризации анода.

При i_a выше 2 А/см² потенциал анода резко смещается до значений, отвечающих растворению жидкого алюминия в расплаве собственного хлорида. Расчет по величинам $\Delta G_{\text{AlCl}_3}^0$ дает значения стандартного электродного потенциала $-1,88$ и $-1,84$ В для 973 и 1073 К соответственно. Экспериментальные значения потенциалов анода при плотностях тока порядка 10 А/см² практически совпадают с расчетными, что подтверждает правильность трактовки процессов, происходящих на аноде на рассматриваемом участке поляризационных кривых.

Низкотемпературное анодное растворение металлов в легкоплавких, концентрированных по их ионам расплавах может сопровождаться значительной поляризацией, связанной с перегревом приэлектродных слоев. Для ее выявления одновременно с поляризацией анода

измеряли температуру прианодного слоя в расплавах NaCl—BeCl_2 , NaCl—UCl_3 . Спай термопары, выполненной для уменьшения инерционности из хромель-алюмелевой проволоки диаметром 0,2 мм, помещали на расстоянии 0,2–0,5 мм от центра поверхности анода.

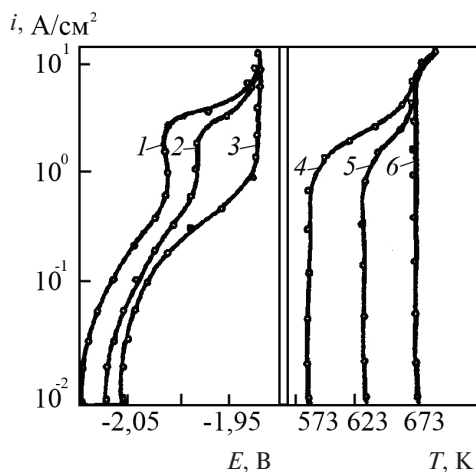


Рис. 2.5. Поляризация (1–3) и температура приэлектродного слоя (4–6) бериллиевого анода в расплаве $c_{\text{NaCl}} = 0,57$, $c_{\text{BeCl}_2} = 0,43$ при температурах электролиза, К: 1, 4 – 583; 2, 5 – 628; 3, 6 – 673

На типичной кривой 1 поляризации бериллиевого анода в расплаве NaCl—BeCl_2 (рис. 2.5) можно выделить несколько характерных участков. Первый из них находится в области низких значений анодных плотностей тока (менее 10^{-2} А/см²) при потенциалах, близких к равновесному потенциалу бериллия. Электролиз при таких значениях анодной плотности тока не приводит к заметному изменению состава и температуры прилегающего к аноду слоя электролита и поэтому не оказывает влияния на потенциал анода. При плотностях тока больше $1 \cdot 10^{-2}$ А/см² начинается, а в интервале $4 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ А/см² становится заметной поляризация анода, что объясняется увеличением концентрации хлорида бериллия в прианодном слое по мере роста плотности тока, а следовательно, и градиента концентрации, необходимого для отвода образующихся ионов бериллия. В интервале 0,5–2,0 А/см² потенциал анода стабилизируется на значении –2,02 В, отвечающем напряжению разложения твердого хлорида бериллия при 583 К. При указанных плотностях тока в прианодном слое находится двухфазная смесь Ж + $\text{BeCl}_{2(\text{тв})}$. Повышение плотности тока на этом

участке поляризационной кривой приводит к изменению соотношения в количестве указанных фаз, но не меняет их качественного состава. Мало изменяется и температура прианодного слоя электролита. Поэтому потенциал анода остается постоянным.

Анодное растворение бериллия током выше 2 А/см^2 сопровождается резким повышением температуры прианодного слоя. Оно тем значительнее, чем ниже температура электролиза. Повышение температуры сопровождается увеличением концентрации BeCl_2 в жидкости, равновесной с твердым хлоридом бериллия. Оба эти фактора приводят к резкому смещению потенциала анода в область положительных значений.

В интервале от 4 до 6 А/см^2 независимо от температуры электролиза потенциал анода и температура приэлектродного слоя стабилизируются, причем последняя близка к температуре плавления BeCl_2 , а потенциал анода — к напряжению разложения BeCl_2 при температуре его плавления 678 К. Этот участок кривой отвечает растворению бериллия в его хлориде, находящемся в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком. Повышение плотности тока на данном участке поляризационной кривой изменяет соотношение твердой и жидкой фаз, увеличивая количество последней, но не приводит к изменению температуры и качественного состава фаз в приэлектродном слое.

При i_a выше 8 А/см^2 температура приэлектродного слоя превышает температуру плавления BeCl_2 , а поляризация анода носит неустойчивый характер, по-видимому, из-за испарения перегретого хлорида бериллия.

Аналогичный характер (см. рис 2.6) носит поляризация уранового анода в расплаве $\text{NaCl} - \text{UCl}_3$. Значения потенциала при анодной плотности тока 0,6–2,0 А/см^2 отвечают образованию в приэлектродном слое двухфазной смеси Ж + $\text{UCl}_{3(\text{тв})}$.

В интервале от 5 до 8 А/см^2 , независимо от температуры электролиза, U-потенциал анода и температура прианодного слоя стабилизируются, причем последняя близка к температуре плавления UCl_3 (1109 К). На этом участке поляризационной кривой происходит растворение урана в его трихлориде, находящемся в двух агрегатных состояниях: Ж + тв. Выше 8 А/см^2 температура прианодного слоя превышает температуру плавления UCl_3 , а поляризация анода носит неустойчивый характер из-за испарения хлоридов урана из приэлектродного слоя.

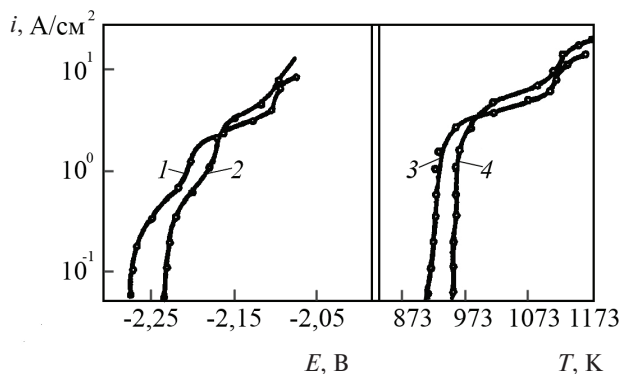


Рис. 2.6. Поляризация (1–2) и температура приэлектродного слоя (3–4) уранового анода в расплаве $c_{\text{NaCl}} = 0,698$, $c_{\text{UCl}_3} = 0,302$ при температурах электролиза, К:
1, 3 — 923; 2, 4 — 963

Результаты измерений поляризации сплавов U—Zn в расплаве KCl—NaCl приведены на рис. 2.7. Для сравнения здесь же показаны кривые анодной поляризации металлического урана и металлического цинка в том же электролите.

С увеличением содержания урана в цинке стационарный потенциал сплава сдвигается в область отрицательных значений, пока концентрация урана в сплаве не превысит его растворимость в жидком цинке при температуре опыта. Дальнейшее увеличение концентрации урана в сплаве не изменяет качественного состава составляющих его фаз (насыщенный раствор + соединение U_2Zn_{17}), а изменяет лишь их соотношение. Поэтому потенциалы сплава остаются постоянными.

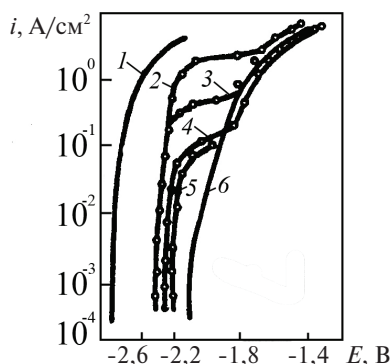


Рис. 2.7. Анодная поляризация сплавов U—Zn в расплаве KCl—NaCl при 973 К. Содержание урана в сплаве (мас. %):
1 — 100; 2 — 4,0; 3 — 1,9; 4 — 1,0; 5 — 0,5; 6 — 0

При низких анодных плотностях поляризующего тока, сопоставимых с токами саморастворения сплавов, составы солевой и металлической фаз, находящиеся в прианодном слое, практически не отличаются от объемных, потенциал анода остается постоянным. Выше $3 \cdot 10^{-3}$ А/см² потенциал анода начинает прямолинейно возрастать с ростом логарифма плотности тока. Судя по наклону этих участков, средняя валентность ионов урана, образующихся при растворении сплавов, близка к трем.

Увеличение содержания урана в цинке приводит к закономерному повышению $i_{U,1}$. В литературе имеются сведения о коэффициенте диффузии урана в цинке, который при 973 К равен $1,92 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹. В результате оказалось возможным по экспериментальным значениям $i_{U,1}$ оценить по уравнению (2.5) толщину диффузионного слоя в сплаве.

$$\delta = \frac{3FD_{U(Zn)} \cdot x_U}{i_{U,1}}. \quad (2.5)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Толщина диффузионного слоя в сплавах U—Zn

Содержание урана в сплаве, x_U	$D_{U(Zn)} \cdot 10^5$, см ² ·с ⁻¹	$x_U \cdot 10^3$, моль/см ³	$i_{U,1}$, А/см ²	$\delta \cdot 10^2$, см
0,0014	1,92	0,22	0,09	1,5
0,0026	1,92	0,41	0,11	2,2
0,0053	1,92	0,84	0,50	1,0
0,0114	1,92	1,76	2,15	0,5

Толщина диффузионного слоя при анодном растворении сплавов U—Zn находится в пределах $(1-2) \cdot 10^{-2}$ см, что и при растворении сплавов Zn—Cd. Наблюдаемая тенденция уменьшения δ для богатых ураном сплавов связана, по-видимому, с более интенсивным в этих случаях перемешиванием жидкометаллических анодов за счет электрокапиллярных явлений. Известно, что их влияние тем сильнее, чем больше изменение потенциала, а следовательно, и поверхностного натяжения в области $i_{U,1}$. Это подтверждают результаты изучения анодной поляризации сплавов U—Zn в расплавах KCl—NaCl—NaF (см. рис. 2.8).

При введении в электролит ионов фтора стационарный потенциал сплава U — Zn смещается в отрицательную сторону за счет образова-

ния в расплавах прочных фторсодержащих комплексных ионов урана [3]. При 3 мас. % NaF это смещение составляет 0,22 В, а при 9 мас. % NaF 0,53 В. Закономерно возрастают при этом и токи коррозии.

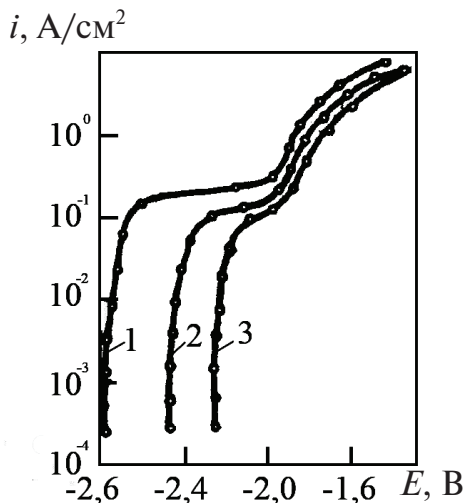


Рис. 2.8. Анодная поляризация при 973 К сплавов Zn—U (99 мас. % Zn, 1 мас. % U) в расплаве KCl—NaCl с содержанием NaF, мас. %:

1 — 9,0; 2 — 3,0; 3 — 0

В хлоридно-фторидных расплавах отчетливее проявляются предельные токи диффузии урана в цинке, поскольку фтор-ионы оказывают незначительное влияние на потенциалы ионизации цинка. Поэтому в хлоридно-фторидных расплавах можно добиться более глубокого извлечения урана из цинковых сплавов, более полного разделения урана и цинка. Интересно, что $i_{U,1}$ закономерно возрастает с 0,11 до 0,22 А/см² при переходе от расплава KCl—NaCl к расплаву KCl—NaCl с 9 мас. % NaF. При постоянных концентрации урана в цинке и температуре это может быть объяснено только усилением самопроизвольного движения поверхности жидкого анода за счет электрокапиллярных явлений. Это влияние в случае фторсодержащих расплавов больше, поскольку здесь больше и изменение потенциала анода в районе $i_{U,1}$. Движение поверхности жидкого сплава уменьшает толщину диффузионного слоя в металлической фазе, увеличивая, тем самым, предельный ток диффузии атомов урана из объема жидкого цинка к поверхности.

2.3. Кинетика катодных процессов.

Взаимосвязь величин условного стандартного потенциала сплавов и потенциала полуволны

Окислительно-восстановительные процессы между расплавленными солевой и металлической фазами всегда протекают с конечной скоростью, сопровождаются поляризацией электродов, которая оказывает влияние на эффективность разделения элементов. Систематические исследования кинетики электродных процессов на жидкометаллических катодах при электролизе и рафинировании редких тугоплавких металлов в солевых расплавах выполнены под руководством И. Ф. Ничкова. На примере осаждения урана, тория, лантана, церия, циркония, бериллия на жидких цинке и висмуте показано, что поляризация жидкометаллических катодов в расплавленных солевых электролитах носит концентрационный характер и определяется диффузионными затруднениями как со стороны солевого расплава, так и со стороны сплава. Выявлены предельные токи разряда ионов-деполяризаторов, предельные токи сплавообразования.

Предельные токи разряда ионов-деполяризаторов ($i_{d,l}$) могут быть рассчитаны по известному уравнению

$$i_{d,l} = \frac{nFD}{\delta} c_o, \quad (2.6)$$

где D — коэффициент диффузии ионов-деполяризаторов, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; δ — толщина диффузионного слоя, см; c_o — концентрация деполяризатора, моль/см³.

Толщина диффузионного слоя в расплавленных электролитах без их принудительного перемешивания для твердых и жидких катодов находится в пределах $(1-5) \cdot 10^{-2}$ см, чаще всего $(2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ см. Коэффициент диффузии зависит от температуры, природы диффундирующего иона и солевого растворителя. В табл. 2.6–2.8 приведены значения коэффициентов диффузии ионов в расплавленных хлоридах щелочных металлов, систематизированные А. Н. Барабошкиным [6]. Видно, что в зависимости от температуры, природы солевого растворителя и диффундирующего иона коэффициент диффузии изменяется более чем на порядок (от $0,23 \cdot 10^{-5}$) для UO_2 в $\text{KCl} - \text{LiCl}$ при 723 К до $10,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для U^{3+} , U^{4+} в LiCl при 1100 К). Усиление ком-

плексообразования в системах от LiCl к CsCl приводит к закономерному снижению коэффициента диффузии. В работе приведены корреляционные соотношения для оценки коэффициентов диффузии ионов в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

Таблица 2.6

Коэффициент диффузии ионов в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия при 723 К

Ион	$D \cdot 10^5, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Ион	$D \cdot 10^5, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Ион	$D \cdot 10^5, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Cu^+	3,5	Co^{2+}	2,4	Mo^{3+}	1,35
Ag^+	2,6	Pb^{2+}	2,2	U^{3+}	0,68
Tl^+	3,9	Nb^{2+}	3,5	Pu^{3+}	0,75
Cd^{2+}	2,1	Pt^{2+}	0,93	U^{4+}	0,80
Ge^{2+}	2,2	Cr^{3+}	0,45	Np^{4+}	0,81
Ni^+	1,8	Nb^{3+}	1,6	UO_2^{2+}	0,23

Таблица 2.7

Коэффициенты диффузии ионов при 1100 К в расплавленных хлоридах щелочных металлов

Растворитель	$D \cdot 10^5, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$			
	U^{3+}	U^{4+}	Zr^{4+}	Th^{4+}
LiCl	10,7	10,7	8,7	9,8
NaCl	6,5	6,0	5,4	5,9
NaCl–KCl	4,8	4,3	4,0	4,4
KCl	3,9	3,3	3,2	3,6
RbCl	3,3	2,8	2,8	3,0
CsCl	3,0	2,4	2,5	2,7

Таблица 2.8

Коэффициент диффузии ионов в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия

Ион M^{n+}	$\lg D = a + b/T$		$\lg D$ при $T, \text{К}$			
	$-a$	$-b$	Опытный		Расчетный (уравнение (2.8))	
			1000	1100	1000	1100
Ag^+	2,89	1240	4,13	4,02	4,11	4,01
Ag^+	2,72	1400	4,12	3,99	4,11	4,01
Mg^{2+}	2,45	1890	4,31	4,14	4,47	4,37
Mg^{2+}	2,43	1820	4,25	4,08	4,47	4,37

Окончание табл. 2.8

Ион M^{n+}	$\lg D = a + b/T$		$\lg D$ при T, K			
	$-a$	$-b$	Опытный		Расчетный (уравнение (2.8))	
			1000	1100	1000	1100
Zn^{2+}	2,34	1950	4,29	4,11	4,44	4,35
Cd^{2+}	2,52	1800	4,32	4,15	4,39	4,32
Pb^{2+}	2,56	1880	4,44	4,27	4,31	4,26
Zr^{2+}	1,99	2540	4,53	4,30	4,39	4,31
Zr^{2+}	2,09	2366	4,44	4,24	4,39	4,31
Nb^{2+}	2,16	2080	4,24	4,05	4,40	4,33
Mo^{3+}	2,18	2360	4,54	4,33	4,59	4,45
Nb^{3+}	2,36	2290	4,65	4,44	4,54	4,42
U^{3+}	2,55	1920	4,47	4,30	4,49	4,39
U^{3+}	2,63	1810	4,44	4,28	4,49	4,39
Pu^{3+}	3,01	1510	4,52	4,38	4,50	4,39
Zr^{4+}	2,35	2230	4,58	4,38	4,63	4,47
Hf^{4+}	2,08	2610	4,69	4,45	4,63	4,47
W^{4+}	1,94	2770	4,71	4,46	4,67	4,50
U^{4+}	2,02	2580	4,60	4,37	4,59	4,45
U^{4+}	2,46	2120	4,58	4,39	4,59	4,45
Th^{4+}	1,76	2790	4,55	4,30	4,58	4,44
Th^{4+}	2,13	2420	4,55	4,33	4,58	4,44

Для расплава NaCl

$$D = \left[\frac{145,44 - 132490 / T + (6,84 - 6600 / T)n / r}{1 + (1,46 - 1320 / T)n / r} \pm 0,07 \right] \cdot 10^{-5}. \quad (2.7)$$

Для расплава NaCl — KCl

$$D = \left[\frac{107,57 - 84630 / T + (5,56 - 5280 / T)n / r}{1 + (0,77 - 470 / T)n / r} \pm 0,67 \right] \cdot 10^{-5}. \quad (2.8)$$

Для расплава KCl

$$D = \left[\frac{-351,39 - 461290 / T - (10,16 - 1260 / T)n / r}{1 + (11,2 - 13200 / T)n / r} \pm 0,47 \right] \cdot 10^{-5} \quad (2.9)$$

Для расплава CsCl

$$D = \left[\frac{275,25 - 265020 / T - (0,043 + 12,09 / T)n / r}{1 + (2,92 - 2780 / T)n / r} \pm 0,07 \right] \cdot 10^{-5}. \quad (2.10)$$

Несмотря на громоздкость и формальность приведенных уравнений, они вполне удовлетворительно описывают экспериментальные результаты. Например, подставив в уравнение (2.8) значения n/r для ионов Ag^+ (7,5) и W^{4+} (58,8), получаем для 1000 К $D_{\text{Ag}}^+ = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $D_{\text{W}}^{4+} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, которые в пределах указанной погрешности согласуются с экспериментальными значениями $(7,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Таким образом, зная δ и D , можно всегда по уравнению (2.6) оценить предельный диффузионный ток и концентрационную поляризацию со стороны электролита:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{d,l}}\right). \quad (2.11)$$

Эта поляризация становится заметной при приближении плотности тока электролиза к предельному току диффузии ионов.

Концентрационная поляризация катода со стороны сплава выявляется в чистом виде при электролизе индивидуальных солей. Вызывается она превышением поверхностной концентрации осаждаемого металла (x_s) над объемной (x_o). Это превышение приблизительно прямо пропорционально плотности поляризующего тока:

$$i = \frac{nFD_{\text{спл}}}{\delta_{\text{спл}}} (x_s - x_o). \quad (2.12)$$

Концентрационная поляризация со стороны сплава прямо пропорциональна логарифму плотности тока:

$$\Delta E_{\text{спл}} = \frac{RT}{nF} \ln i. \quad (2.13)$$

На исходном чистом металле-растворителе $\Delta E_{\text{спл}}$ становится заметной при плотностях тока 10^{-3} и даже 10^{-4} А/см^2 . За счет наличия двойной поляризации волна выделения на жидком катоде осаждаемого металла охватывает достаточно продолжительную область потенциалов. Эта область может быть рассчитана по условному стандартному потенциалу сплава E^{**} по уравнению (1.27). Если считать, что в условиях съемки поляризационных кривых ионная доля ионов осаждаемого элемента в электролите ($c_{\text{м}}^{n+}$) изменяется от 0,1 до 0,0001, то мольная доля осаждаемого металла в жидком катоде ($x_{\text{м}}$) — от 0,0001 до 0,01. В табл. 2.9 приведены рассчитанные по значениям E^{**} потенциалы сплавов U—Me в расплаве KCl—NaCl—UCl₃.

Таблица 2.9

Потенциалы сплавов U—Me, в расплаве KCl—NaCl—UCl₃ при 1000 К

Me	x_U	$E_U^{3+}/U(Me)$ при c_U^{3+}			+
		0,1	0,01	0,001	
Zn	0,01	2,20	2,27	2,33	2,40
Zn	0,001	2,14	2,20	2,27	2,33
Zn	0,0001	2,08	2,14	2,20	2,27
Bi	0,01	2,06	2,13	2,19	2,26
Bi	0,001	2,00	2,06	2,13	2,19
Bi	0,0001	1,94	2,00	2,06	2,13

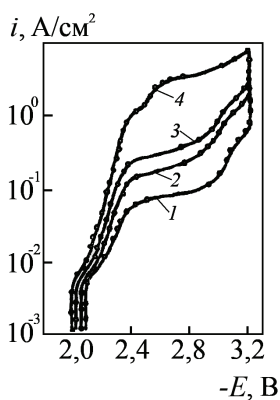


Рис. 2.9. Поляризация жидкого цинкового катода при 973 К
в расплаве KCl—NaCl—UCl₃ при c_{UCl_3} :
1 — 0,0028; 2 — 0,0083; 3 — 0,010; 4 — 0,021

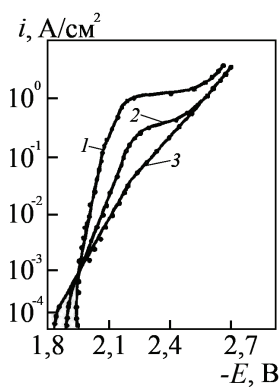


Рис. 2.10. Поляризация жидкого висмутового катода при 973 К
в расплаве KCl—NaCl—UCl₃ при c_{UCl_3} :
1 — 0,045; 2 — 0,0145; 3 — 0,00014

Результаты изучения поляризации жидких цинкового (см. рис. 2.9) и висмутового (см. рис. 2.10) катодов в расплаве KCl—NaCl—UCl_3 показывают, что на участках поляризационных кривых, отвечающих разряду ионов трехвалентного урана с образованием на катоде жидких сплавов U—Me , реализующихся в интервале плотностей тока 10^{-3} A/cm^2 , потенциал катода изменяется для цинка от $-2,10$ до $-2,40 \text{ В}$, для висмута от $-1,95$ до $-2,25 \text{ В}$, что хорошо согласуется с рассчитанными по E^{**} значениями (табл. 2.9). Этими же значениями потенциалов характеризуется область анодного растворения урана из соответствующих сплавов (см., например, рис. 2.7).

Более строго связь термодинамических и кинетических параметров при осаждении элементов из расплава солей на жидкометаллических катодах проявляется во взаимосвязи между условным стандартным потенциалом сплава и потенциалом полуволны.

Выражение для потенциала полуволны ($E_{1/2}$) в полярографическом анализе с капающим ртутным электродом получено Гейровским:

$$E_{1/2} = E_{M_1^{n+}/M_1}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1}{\gamma_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{ам}} \delta}{D \delta_{\text{ам}}}, \quad (2.14)$$

где $D_{\text{ам}}$, $\delta_{\text{ам}}$ — коэффициент диффузии атомов M_1 и толщина диффузионного слоя в амальгаме; D , δ — коэффициент диффузии ионов M_1^{n+} и толщина диффузионного слоя в электролите.

С учетом уравнения (1.22) выражение (2.14) принимает вид

$$E_{1/2} = E_{M_1^{n+}/M_1(\text{Me})}^{**} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{ам}} \delta}{D \delta_{\text{ам}}}. \quad (2.15)$$

Таким образом, если известны параметры диффузионной кинетики в амальгаме и в электролите, можно однозначно по результатам измерения поляризации ($E_{1/2}$) определить условный стандартный потенциал сплава (E^{**}). Сложность, как правило, представляет установление достоверных значений δ и $\delta_{\text{ам}}$.

В соответствии с развитой Левичем теорией конвективной диффузии толщина диффузионного слоя δ может быть оценена по соотношению

$$\delta = D^{1/3} \nu^{1/6} l^{1/2} \nu_o^{-1/2}, \quad (2.16)$$

где ν — кинематическая вязкость жидкости; l — расстояние от края электрода; ν_o — скорость движения жидкости.

Подставив выражение (2.16) для амальгамы и электролита в уравнение (2.15), полагая равными скорости относительного движения прилегающих слоев амальгамы и электролита при любом расстоянии от края электрода, получаем достаточно строгое и простое соотношение для расчета δ' — разности величин $E_{1/2}$ и E^{**} :

$$\delta' = E_{1/2} - E^{**} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{ам}}^{2/3} v_{\text{ам}}^{1/6}}{D^{2/3} v^{1/6}}, \quad (2.17)$$

где $v_{\text{ам}}$ — кинематическая вязкость амальгамы; v — кинематическая вязкость электролита.

В литературе имеются результаты систематических исследований коэффициентов диффузии урана в различных жидких металлах-растворителях, ионов трехвалентного урана в расплавленных электролитах, кинематической вязкости жидких металлов и расплавленных солей. Это позволило по уравнению (2.17) оценить значения δ' для различных солевых и металлических растворителей в широком интервале температур. В расчетах не учитывали влияния концентрации растворенного вещества на значение коэффициента диффузии и кинематической вязкости, поскольку для расплавов, содержащих единицы мольных процентов растворенного вещества, такое влияние мало заметно. Так, добавка в жидкий галлий до 1 мол. % ртути и олова не изменяет его кинематическую вязкость v_{Ga} , которая при повышении температуры от 400 до 1200 К уменьшается от $20 \cdot 10^{-8}$ до $10 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Введение в галлий 1 мол. % Al, Bi, In, Cu повышает кинематическую вязкость на $(1-2) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а добавка 1 мол. % Pb или Tl — на столько же снижает ее величину.

Согласно [9], температурная зависимость кинематической вязкости расплава KCl—NaCl с концентрацией $c_{\text{UCl}_3} = 0,116$ имеет вид $\lg v = -7,2473 + 1224/T$; $v_{1000\text{K}} = 9,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $v_{1200\text{K}} = 59 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и практически совпадает с приводимой теми же авторами аналогичной зависимостью для расплава KCl—NaCl (см. табл. 2.11).

Использованные в расчетах по уравнению (2.17) сведения приведены в табл. 2.10 и 2.11, а полученные результаты систематизированы в табл. 2.12.

Таблица 2.10

Коэффициент диффузии D , м²/с, атомов урана в жидких металлах, ионов U^{3+} в расплавленных хлоридах

Диффундирующая частица	Растворитель	$\lg D = a + b/T$		$D \cdot 10^9$ при T , К	
		$-a$	$-b$	1000	1200
U	Al	4,58	4590	0,66	3,9
U	Zn	7,09	1570	2,19	4,0
U	Cd	7,74	830	2,69	3,7
U	Bi	7,18	1110	5,13	8,0
U^{3+}	LiCl	6,51	1600	7,8	14,3
U^{3+}	NaCl	6,66	1690	4,5	8,5
U^{3+}	NaCl–KCl	6,55	1923	3,4	7,1
U^{3+}	KCl	6,61	1940	2,8	5,9
U^{3+}	RbCl	6,69	1970	2,2	4,7
U^{3+}	CsCl	6,73	2010	1,8	4,0

Таблица 2.11

Кинематическая вязкость ν (м²·с⁻¹) жидких металлов и расплавленных хлоридов

Расплав	$\lg \nu = a + b/T$		$\nu \cdot 10^8$ при T , К		Источник
	$-a$	b	1000	1200	
Al	6,85	480	43	35	[7]
Zn	7,03	420	25	21	[7]
Cd	6,67	104	28	26	[7]
Bi	7,35	317	9,3	8,1	[7]
LiCl	7,48	1380	80	47	[7]
NaCl	7,42	1478	115	65	[7]
NaCl–KCl	7,29	1284	98	60	[7]
KCl	7,14	1061	83	56	[7]
RbCl	7,24	1032	62	42	[7]
CsCl	7,38	970	39	27	[7]

Таблица 2.12

Результаты расчета значений δ' по уравнению (2.17), В

Система		$\delta'' = a + bT$		δ'' при T , К	
Соль	Металл	a	$b \cdot 10^5$	1000	1200
LiCl	Al	-0,122	7,87	-0,043	-0,028
LiCl	Zn	0,012	-2,98	-0,018	-0,024
LiCl	Cd	0,048	-6,28	-0,015	-0,027

Окончание табл. 2.12

Система		$\delta'' = a + bT$		δ'' при T, K	
Соль	Металл	a	$b \cdot 10^5$	1000	1200
LiCl	Bi	0,033	-2,98	0,003	-0,003
NaCl	Al	-0,117	8,53	-0,032	-0,015
NaCl	Zn	0,017	-2,31	-0,006	-0,011
NaCl	Cd	0,053	-5,62	-0,003	-0,014
NaCl	Bi	0,038	-2,31	0,015	0,010
NaCl-KCl	Al	-0,109	8,14	-0,029	-0,011
NaCl-KCl	Zn	0,025	-2,71	-0,002	-0,008
NaCl-KCl	Cd	0,061	-6,02	0,001	-0,011
NaCl-KCl	Bi	0,047	-2,71	0,020	0,014
KCl	Al	-0,111	8,62	-0,025	-0,008
KCl	Zn	0,023	-2,25	0,001	-0,004
KCl	Cd	0,059	-5,61	0,003	-0,008
KCl	Bi	0,045	-2,25	0,023	0,018
PbCl	Al	-0,110	8,90	-0,021	-0,003
PbCl	Zn	0,024	-2,01	0,004	0,000
PbCl	Cd	0,060	-5,18	0,008	-0,002
PbCl	Bi	0,046	-2,01	0,026	0,022
CsCl	Al	-0,108	8,89	-0,019	-0,001
CsCl	Zn	0,025	-1,88	0,006	0,002
CsCl	Cd	0,062	-5,20	0,010	0,000
CsCl	Bi	0,047	-1,88	0,028	0,024

Коэффициенты диффузии урана в жидких металлах изменяются почти на порядок. Значительно, более чем в 4 раза, изменяется и коэффициент диффузии ионов U^{3+} в расплавленных солях. Существенны и различия в кинематической вязкости рассматриваемых жидких металлов (почти в 5 раз) и расплавленных солей (более чем в 2 раза). Это позволяет выяснить значимость величин δ' для большого числа сочетаний жидкий металл — расплавленная соль с широким набором исследуемых свойств в большом интервале температур.

Выполненные расчеты показали, что для всех рассмотренных систем металл — соль при всех разумных с технологической точки зрения температурах отклонение потенциала полувольты от условного стандартного потенциала сплава находится в пределах $\pm 0,03$ В, что близко к погрешности измерения E^{**} ($\pm 0,02$ В). За пределы эксперимен-

тальной погрешности выходят значения δ' для жидких алюминиевых и висмутовых электродов при температурах ниже 1000 К. Причем для алюминиевых электродов значения $E_{1/2}$ отрицательнее, а для висмутовых — положительнее на 0,02–0,03 В значений E^{**} . Следует отметить, что влияние металлической фазы на величину δ' более заметно. Так, в зависимости от природы соли растворителя значение δ' изменяется менее чем на 0,02 В, в зависимости же от природы жидкого металла — более чем на 0,05 В. Связано это с большей разницей значений коэффициентов диффузии урана в жидких металлах. Низкие значения $D_{\text{U (Al)}}$ по сравнению с $D_{\text{U}^{3+}}$ обуславливают отрицательные, а высокие значения $D_{\text{U (Bi)}}$, по сравнению с $D_{\text{U}^{3+}}$ — положительные значения δ' . Для висмутового электрода соизмеримый вклад в значение δ' вносит и различие в кинематической вязкости солевой и металлической фаз. Для других систем основной вклад в δ' обусловлен различием коэффициентов диффузии растворенного вещества.

Заключение о близких значениях величин $E_{1/2}$ и E^{**} подтверждают также результаты изучения поляризации при осаждении редких элементов из расплавов солей на жидкометаллических катодах. В табл. 2.13 значения $E_{1/2}$, определенные по результатам экспериментальных работ, обобщенных И. Ф. Ничковым, сравниваются с расчетными значениями E^{**} . В среднем значение δ' по рассмотренным системам составляет –0,01 В, что близко к экспериментальной погрешности определения этих величин. Это позволяет по поляризационным кривым оценивать условные стандартные потенциалы сплавов и описывать с их помощью реальные технологические процессы.

В качестве примера по результатам изучения поляризации жидкого цинкового катода в расплаве KCl–NaCl–SmCl₃ оценена [8] температурная зависимость величин условного стандартного потенциала сплавов кюриум–цинк:

$$E_{\text{Cm}^{3+}/\text{Cm(Zn)}}^{**} = -2,92 + 5,7 \cdot 10^{-4} T. \quad (2.18)$$

Таблица 2.13

Сравнение экспериментальных величин $E_{1/2}$ с расчетными значениями E^{**}

Электролит	c , (мас. %)	Катод	T , К	$i_{d, l}$, А/см ²	$-E_{1/2}$, В	$-E^{**}$, В	δ' , В
KCl–NaCl–YCl ₃	0,9	Zn	973	0,025	2,60	2,54	–0,06
	2,0	Zn	973	0,050	2,48	2,54	0,06

Окончание табл. 2.13

Электролит	c , (мас. %)	Катод	T , К	$i_{d, l}$, A/cm^2	$-E_{1/2}$, В	$-E^{**}$, В	δ' , В
KCl–NaCl–YCl ₃	4,0	Zn	973	0,14	2,50	2,54	0,04
	5,0	Zn	973	0,20	2,54	2,54	0,00
KCl–NaCl–ThCl ₄	0,7	Zn	973	0,03	2,23	2,22	–0,01
	1,2	Zn	973	0,04	2,23	2,22	–0,01
	3,6	Zn	973	0,10	2,21	2,22	0,01
KCl–NaCl–ThCl ₄	3,0	Bi	973	0,16	2,18	2,16	–0,02
	5,1	Bi	973	0,22	2,16	2,16	0,00
	11,7	Bi	973	0,66	2,18	2,16	–0,02
KCl–NaCl–UCl ₃	1,0	Zn	973	0,08	2,33	2,29	–0,04
	2,9	Zn	973	0,18	2,33	2,29	–0,04
	3,5	Zn	973	0,26	2,30	2,29	–0,01
	3,5	Zn	1023	0,38	2,28	2,26	–0,02
	3,5	Zn	1073	0,42	2,24	2,23	–0,01
KCl–NaCl–UCl ₃	4,9	Bi	973	0,35	2,17	2,15	–0,02
	13,5	Bi	973	1,2	2,13	2,15	0,02

Полученные значения использованы для оценки коэффициентов разделения кюрия и урана, плутония и церия.

$$\theta = \frac{c_{Cm}^{3+} \cdot x_M}{c_M^{3+} \cdot x_{Cm}}, \quad (2.19)$$

где c_{Cm}^{3+} , c_M^{3+} — ионные доли Cm^{3+} , U^{3+} (Pu^{3+} , Ce^{3+}); x_{Cm} , x_M — мольные доли Cm , U (Pu , Ce).

Использованные в расчетах по уравнению (2.19) значения E^{**} и полученные результаты приведены в табл. 2.14.

Таблица 2.14

Оценка коэффициентов разделения кюрия и урана, плутония, церия по значениям E^{**} , В

Определяемый металл M	$E_{M^{3+}/M(Zn)}^{**} = a + bT$		$\lg \theta = a + b/T$		θ при T , К	
	a	$b \cdot 10^4$	a	b	1000	1200
U	2,77	5,0	–1,06	2268	16,0	10,0
Pu	2,93	5,8	0,15	–150	1,00	1,03
Ce	2,75	3,5	–3,33	2570	0,17	0,10

Видно, что в электрохимических процессах, протекающих на жидких цинковых электродах в расплаве на основе эквимольной смеси калия и натрия при 1000, 1100 К, можно добиться достаточно эффективного разделения кюрия и урана, кюрия и церия. Причем кюриум для пары Sm—U будет преимущественно накапливаться в солевой фазе с коэффициентом разделения, примерно равным 10–16, а для пары Ce—Sm — в цинковом электроде с коэффициентом разделения от 0,1 до 0,17. Разделения кюрия и плутония в рассматриваемой системе не происходит ($\theta = 1$), и жидкие цинковые электроды можно использовать для совместного выделения кюрия и плутония.

Таким образом, теоретическими оценками и экспериментальными результатами показана близость значений условного стандартного потенциала сплава и потенциала полуволны. Это позволяет оценивать значения условных потенциалов сплавов по поляризационным измерениям и использовать накопленный в литературе обширный фактический материал о значениях потенциалов полуволны для оценки коэффициентов разделения и констант равновесия реакций с участием сплавов.

2.4. Перенапряжение кристаллизации твердых фаз на жидких катодах

При электролизе водных растворов перенапряжение кристаллизации твердых фаз на твердых катодах исследуется с 30-х г. XX в. Наличие заметного перенапряжения при формировании зародышей твердых фаз на индифферентной подложке при электролизе солевых расплавов обнаружено А. Н. Барабошкиным с сотрудниками и Ю. В. Баймаковым, П. В. Поляковым. Показано, что максимальное перенапряжение и плотность тока связаны логарифмической, а время достижения максимума перенапряжения и плотность тока — степенной зависимостями. Эти закономерности оказались справедливыми и для зарождения жидкой фазы на индифферентной подкладке. Нами обращено внимание на перенапряжение появления твердых фаз на жидкометаллических катодах, выполнены систематические его исследования для различных осаждаемых металлов, жидкометаллических катодов, возникающих твердых фаз.

На рис. 2.11 показан вид $E(\tau)$ кривой при зарождении фазы LaZn_{11} на жидком сплаве $\text{Ж} + \text{LaZn}_{11}$.

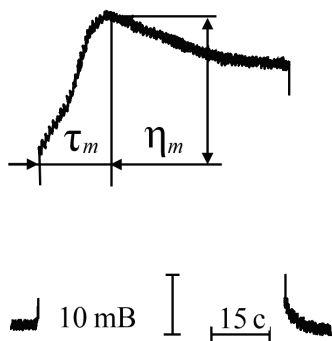


Рис. 2.11. Вид осциллограмм при осаждении лантана на жидком ($\text{Ж} + \text{LaZn}_{11}$) катоде при электролизе расплава 85 мас. % $\text{KCl}-\text{NaCl}$, 15 % мас. % LaCl_3 при 978 К, $i = 0,12 \text{ А/см}^2$

Кривые характеризуются наличием четкого максимума и качественно повторяют зависимости, наблюдавшиеся при осаждении серебра на платиновом катоде, свидетельствуя о затруднениях в зародышеобразовании. С включением тока создается пересыщение поверхностного слоя цинкового раствора атомами лантана (X) по сравнению с пределом растворимости его в цинке при температуре опыта (X_o). Градиент концентраций обеспечивает отвод лантана в объем сплава за счет диффузии:

$$i = \frac{nFD}{\delta}(X - X_o), \quad (2.20)$$

где D — коэффициент диффузии лантана в цинке; δ — толщина диффузионного слоя со стороны металла.

Процесс не стабилизируется, не приводит к созданию определенных X и δ в связи со специфичностью свойств пересыщенных растворов. Увеличение по мере пересыщения их вязкости ведет к уменьшению коэффициента диффузии, разрастанию диффузионного слоя. При постоянном токе это вызывает дальнейшее увеличение пересыщения, что отражается в продолжающемся нарастании потенциала катода. В районе максимума $E(\tau)$ кривой достигается пересыщение раствора, достаточное для зарождения на его поверхности фазы LaZn_n . Поверхность катода при этом увеличивается, а концентрационное со стороны металла и, следовательно, общее перенапряжение — падают. Величины максимального перенапряжения (η_m) и время его достижения (τ_m) определяли, как показано на рисунках. Увеличение катодной плотности тока и снижение температуры приводят к росту η_m , уменьше-

нию τ_m . Как и в случае зарождения твердой и жидкой фаз на твердом катоде, η_m связано с i логарифмической, а τ_m — степенной зависимостями. Увеличение времени образования фаз связано с различным агрегатным состоянием подложки и разным механизмом появления фаз. На жидком катоде их зарождение происходит через пересыщение поверхностного слоя не по адсорбированным, а по растворенным атомам осаждаемого металла. При этом возрастает количество вещества катода, участвующего в процессе фазообразования.

Характер осциллограмм при зарождении на поверхности жидкого катода равновесных с насыщенными растворами соединений одинаков (рис. 2.12, 2.13). Однако величины катодного перенапряжения и времени его достижения заметно отличаются.

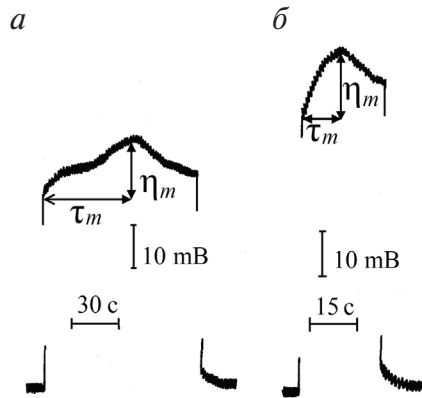


Рис. 2.12. Вид осциллограмм при зарождении фазы USb_2 на жидком (Ж + USb_2) катоде:

a — 1023 K; $0,075 \text{ A/cm}^2$; b — 1023 K; $0,120 \text{ A/cm}^2$

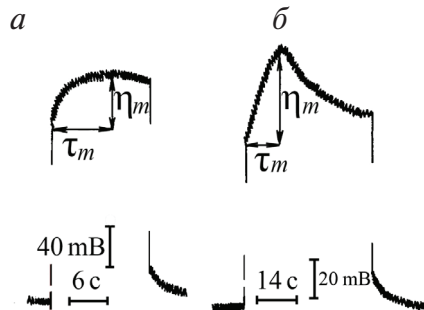


Рис. 2.13. Вид осциллограмм при зарождении фаз UGa_3 — a , UIn_3 — b (Ж + UGa_3 и Ж + UIn_3) катодах:

a — 773 K; 035 A/cm^2 ; b — 673 K, $0,27 \text{ A/cm}^2$

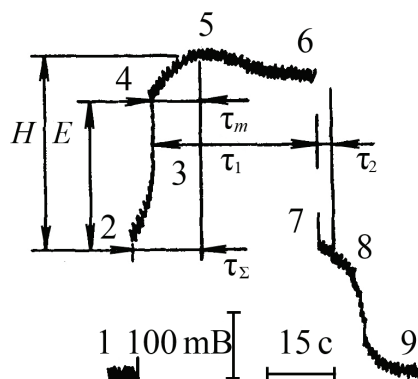


Рис. 2.14. Вид осциллограммы при зарождении фазы металлического урана на жидком ($\text{Ж} + \text{U}_2\text{Zn}_{17}$) катode при электролизе расплава 75 мас. % $\text{KCl}-\text{NaCl}$, 25 мас. % UCl_3 при $T = 1023 \text{ K}$ и $i = 0,4 \text{ A/cm}^2$

В расплаве $\text{KCl}-\text{UCl}_3$ при низких плотностях тока на жидком цинковом катode образуется фаза U_2Zn_{17} .

При плотностях тока выше $0,3 \text{ A/cm}^2$ характер кривых включения меняется (рис. 2.14). На участке 2—3 создается перенасыщение поверхности жидкого катода. В точке 3 поверхностный слой, по-видимому, отвердевает. Потенциал катода резко смещается в сторону отрицательных значений. На участке 3—4 продолжается перенасыщение соединения U_2Zn_{17} атомами урана, переход его из состояния, равновесного с раствором, в состояние, равновесное с металлическим ураном. В точке 4 создаются условия для зарождения фазы металлического урана. Действительно, разница потенциала точек 4 и 2 близка к ЭДС (E) между ураном и насыщенным раствором его в цинке. В условиях электролиза для зарождения урана нужно дополнительное ($H - E$) перенапряжение, для создания которого требуется довольно продолжительное время (τ_m). После отключения тока наблюдается кратковременная остановка E при значениях, отвечающих металлическому урану (участок 7—8), после чего потенциал катода возвращается к равновесному. Параметры электрокристаллизации фаз U_2Zn_{17} и LaZn_{11} близки. Для фазы же металлического урана они больше. Расчет показывает, что в образовании фазы металлического урана участвует 5—30 % пропускаемого тока.

На жидком висмутовом катode в зависимости от условий электролиза на поверхности электрода могут зарождаться все существующие в системе соединения (см. рис. 2.15).

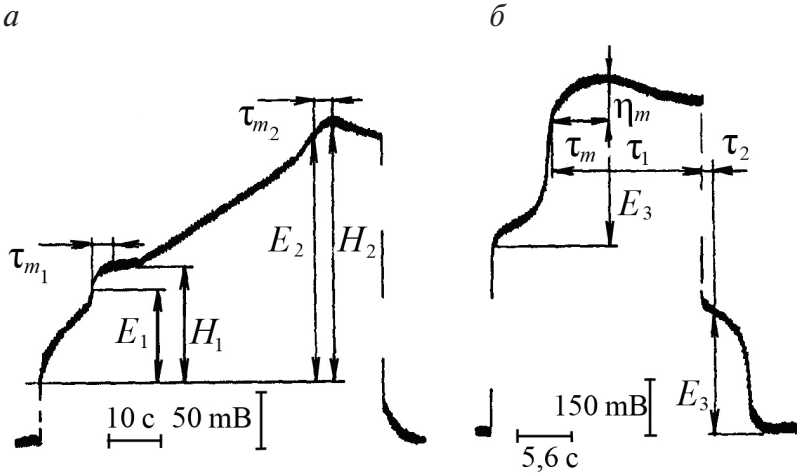


Рис. 2.15. Вид осциллограмм при зарождении фаз UBi — *a* и U — *б* на жидком (Ж + UBi₂) катоде:
a — 683 K; 0,07 A/cm²; *б* — 693 K; 0,5 A/cm²

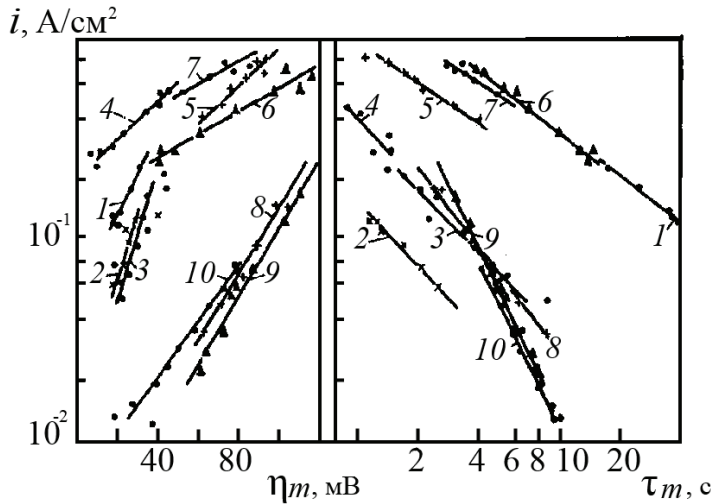


Рис. 2.16. Зависимости η_m и τ_m от i (1–7) и i_U (8–10) для фаз (T , K):
 1 — UBi₂ (1023); 2 — UBi₂ (693); 3 — UBi (693); 4 — UBi (803); 5, 8 — U (653);
 6, 9 — U (693); 7, 10 — U (803)

Увеличение катодной плотности тока и снижение температуры приводит к росту максимального перенапряжения, к уменьшению времени его достижения (рис. 2.16). Так же как в ранее рассмотренных случаях, η_m связано с плотностью тока логарифмической, а τ_m — сте-

пенной зависимостями. Излом на кривых η_m и τ_m от плотности тока для галлиевого катода связан с изменением числа атомов урана в критическом зародыше. При плотности тока $0,05 \text{ А/см}^2$ и менее n_k равно 14–20, а при $i > 0,2 \text{ А/см}^2$ приближается к единице. Степень пересыщения поверхностного слоя катода по растворенным атомам (2–10), работа образования критического зародыша $(10–20) \cdot 10^{-21}$ Дж имеют такие же значения, что и для других, равновесных с растворами соединений. Концентрация урана в индии и галлии в момент зарождения на них твердой фазы не превышает 1–2 мол. %.

2.5. Особенности электродных процессов в расплавленных солях

Электродные процессы в расплавах осуществляются при высоких температурах. Это приводит к принципиально новым особенностям этих процессов.

О двух из них упоминалось выше. Так, на порядок более высокая электропроводность расплавленных солей по сравнению с водными растворами позволяет в 30–100 раз увеличить интенсивность протекания электрохимических процессов.

Значительные токи обмена на границе раздела металл — расплавленная соль, обусловленные высокой концентрацией зарядов в двойном электрическом слое, сводят к минимуму величину электрохимической поляризации и существенно улучшают избирательность электродных процессов.

Из расплавленных электролитов становится возможным осаждать сплошные поликристаллические осадки практически всех металлов. Дело в том, что такие осадки являются наиболее сложными структурами. При осаждении на чужеродной подложке их развитие идет в три стадии:

1. Зарождение отдельных кристаллов на подложке.
2. Рост отдельных кристаллов до их слияния в сплошной слой.
3. Коллективный рост кристаллов в сплошном осадке.

Температура является одним из самых важных параметров электрокристаллизации, оказывая влияние на все перечисленные стадии формирования сплошного осадка. От нее зависит скорость диффузии

осаждаемого вещества в подложку, что определяет прочность сцепления. Повышение температуры уменьшает затруднения в акте разряда-ионизации, в переносе вещества, что приводит к зарождению меньшего числа кристаллов на катоде, к укрупнению кристаллов.

Наконец, повышение температуры может вызвать слияние кристаллов в момент их соприкосновения на стадии объединения свободно растущих кристаллов в сплошной слой.

В табл. 2.15 приведены систематизированные А. Н. Барабошкиным условия электролиза расплавленных солей, близкие к оптимальным для получения сплошных осадков.

Таблица 2.15

Условия получения сплошных осадков [9]

Металл	Расплав	C_{Me}^{n+} , мол. %	i_k , А/м ²	t , °С	$T/T_{пл}$	h , мм
Ag	Бромидный	15	20	130	0,33	0,07
Ni	Бромидный	3,1	10	250	0,30	0,03
Ti	Хлоридный	4	100	430	0,36	0,30
Zr	Фторидный	2,6	20	750	0,48	0,50
V	Бромидный	8	10	401	0,31	1
Nb	Хлоридный	4	50	700	0,35	1
Ta	Фторидный	2	40	800	0,33	1
Mo	Оксидный	2	40	900	0,41	0,40
W	Вольфраматный	20	50	850	0,31	0,20
Re	Хлоридный	3	50	800	0,31	1
UO ₂	Хлоридный	5	100	750	0,32	1

Видно, что для получения сплошных осадков толщиной до 1 мм применяются относительно разбавленные (2–5 мол. %) расплавы. Катодная плотность тока в основном лежит в пределах 20–100 А/м² и составляет 20–40 % от величины предельной плотности тока.

Оптимальное отношение температуры осаждения сплошных катодных осадков к температуре плавления осаждаемых металлов колеблется в пределах 0,30–0,41, составляя в среднем 0,35.

Таким образом, сплошные осадки тугоплавких металлов можно получить только при высоких температурах (700–900 °С) электролизом расплавленных солей.

Следующей принципиальной особенностью электродных процессов в расплавах, связанной также с высокими температурами, является взаимодействие продуктов электролиза с материалом электрода

и обусловленное этим взаимодействием явление деполяризации. Деполяризация катодного процесса вызывается взаимодействием выделяющегося металла с материалом катода. Особенно сильное деполяризующее действие наблюдается при разряде ионов металла Me_1^{n+} на другом жидком металле Me с образованием сплава. Чем сильнее понижена активность Me_1 в сплаве $Me_1 Me$ ($a_{Me_1(Me)}$), тем больше величина деполяризации (ΔE):

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln a_{Me_1(Me)}. \quad (2.21)$$

На рис. 2.17 показана поляризация различных катодов в расплаве LiCl–LiF при 823 К (по данным А. Г. Морачевского).

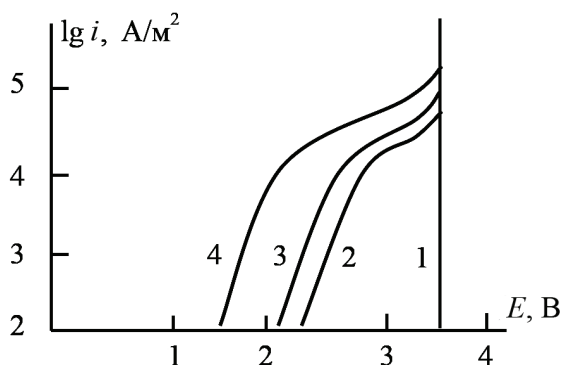


Рис. 2.17. Поляризационные кривые для различных катодов в расплаве LiCl–LiF при 823 К:
1 — Li; 2 — Bi; 3 — Sb; 4 — Te

Видно, что с усилением взаимодействия в системе Li–Me от висмута к теллуру увеличивается величина деполяризации при выделении лития на различных катодах. Причем даже для висмута величина ΔE достигает 1 В при плотности тока 10^4 А/м². При больших плотностях тока достигается предельный ток сплавообразования. Потенциалы катодов приближаются к наблюдаемым при осаждении лития на литии (рис. 2.17, кривая 1).

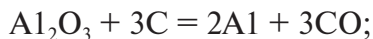
Деполяризация анодного процесса также вызывается взаимодействием выделяющихся анодных продуктов при высоких температурах с материалом анода. Например, на индифферентных (платиновых) электродах при электролизе криолит-глиноземных расплавов реализуется реакция



с выделением на аноде газообразного кислорода.

Расчет напряжения разложения по термодинамическим характеристикам образования Al_2O_3 дает значение 2,18 В. В реальном технологическом процессе используются графитовые аноды, взаимодействующие с выделяющимся кислородом с образованием CO и CO_2 .

Реакциям



протекающим при 1223 К, соответствуют значения напряжения 1,085 и 1,198 В.

Видно, что взаимодействие анодных продуктов (в рассматриваемом случае кислорода) с материалом анода также приводит к существенному уменьшению напряжения разложения, т. е. к деполяризации анодного процесса.

Взаимодействие анодных продуктов с материалом анода оказывает влияние на механизм и особенности протекания анодного эффекта в расплавленных солях. Наряду с рассмотренным ранее механизмом газогидродинамической неустойчивости, наблюдаемой при близком к сплошному покрытию анода плохо проводящей газовой пленкой (механизм 1), причиной анодного эффекта в расплавах может служить также образование на аноде прочных, плохо проводящих пленок соединений, например CF_x (механизм 2). Ключ для идентификации механизма возникновения анодного эффекта найден В. Н. Некрасовым (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН). Им предложено анализировать зависимости критической плотности тока возникновения анодного эффекта от давления. Для механизма 1 характерно увеличение критической плотности тока с ростом давления, для механизма 2 эти зависимости носят обратный характер. Чем больше давление, тем при меньшей плотности тока образуются плотные изолирующие пленки на аноде.

Смена механизмов возникновения анодного эффекта хорошо просматривается при переходе от хлоридных к фторидным расплавам (см. рис. 2.18). Для чисто хлоридных расплавов характерен механизм 1, а для чисто фторидных — механизм 2.

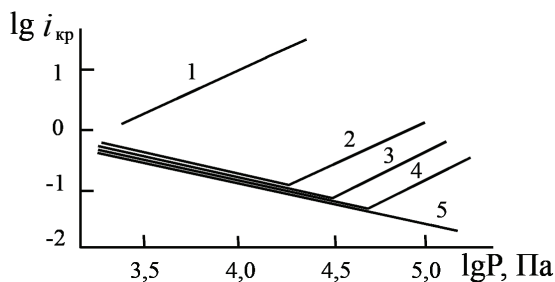


Рис. 2 18. Зависимость критической плотности тока от давления в расплавах:
1 — KCl; 2 — NaF + 6 % KCl; 3 — NaF + 4 % KCl; 4 — NaF + 2 % KCl; 5 — NaF

Таким образом, зависимости $\lg i_{\text{кр}}$ от $\lg P$ убедительно раскрывают различные механизмы возникновения анодного эффекта в чисто хлоридных и чисто фторидных расплавах и изменяющийся (в зависимости от величины давления) механизм в смешанных хлоридно-фторидных расплавах.

Контрольные вопросы и задания

1. Поясните сущность понятия «поляризации электродов». Виды и природа поляризации.
2. Приведите уравнения полной поляризационной кривой при электрохимической поляризации.
3. Поясните, в чем заключается положительная и отрицательная роль электрохимической поляризации.
4. Выведите уравнения концентрационной поляризации для анодного и катодного процессов.
5. Раскройте физический смысл понятия «потенциал полуволны».
6. Объясните природу фазовой поляризации, приведите общее уравнение для ее расчета.
7. Объясните механизм зарождения твердой фазы на жидких катодах.

3. Методика теоретической оценки избирательности электрохимических процессов в жидкой системе металл — соль

Эффективность разделительного процесса принято характеризовать коэффициентом разделения (θ), который представляет собой частное от деления отношений атомных долей разделяемых металлов M_1 и M_2 в электролите (c_1, c_2) и в сплаве (x_1, x_2):

$$\theta = \frac{c_1 x_2}{c_2 x_1}. \quad (3.1)$$

Представление о коэффициенте разделения использовано Г. А. Цыгановым для систематизации экспериментального материала по совместным электродным реакциям, протекающим в водных растворах на ртутном катоде. Показано, что θ постоянен в широком интервале концентраций компонентов и связан со стандартными потенциалами разделяемых металлов (E_1^o, E_2^o) соотношением

$$\ln \theta = \frac{F}{RT} (E_1^o - E_2^o). \quad (3.2)$$

Приведенное выражение справедливо лишь при условии, что растворы металлов M_1 и M_2 в металле катода идеальны, ионы M_1^+ и M_2^+ — одновалентны, а их активность в электролите равна ионной доле.

Ивановский Л. Е. и Петенев О. С. приводят более общее уравнение для расчета коэффициента разделения элементов, образующих ионы разной степени окисления (n, m). Учтены коэффициенты активности металлов $M_1(\gamma_1)$, $M_2(\gamma_2)$ в металлической фазе, ионов $M_1^{n+}(f_1)$ и $M_2^{m+}(f_2)$ в электролите:

$$\theta = \frac{f_1^{1/n} \gamma_1^{1/n} c_2^{1-1/m} x_1^{1-1/n}}{f_2^{1/m} \gamma_2^{1/m} c_1^{1-1/n} x_2^{1-1/m}} 10^{\frac{50400}{T} (E_1^o - E_2^o)}. \quad (3.3)$$

В уравнение входит несколько экспериментально определяемых величин, в том числе концентрации разделяемых металлов в электролите и в сплаве. Это увеличивает погрешность и уменьшает предсказательные возможности оценки эффективности разделения. Нами для расчетов значений θ применены выражения в более простой форме, с меньшим числом параметров, определяемых экспериментально. Показана возможность использования для этой цели данных по растворимости разделяемых элементов в жидкометаллическом растворителе, развит последовательный термодинамический подход к описанию совместных электродных процессов на жидкометаллических электродах с позиций существования равновесия между контактирующими слоями солевой и металлической фаз.

3.1. Оценка коэффициента разделения по термодинамическим данным

В основе количественного термодинамического описания различных физико-химических процессов с участием сплавов лежит представление о равновесном потенциале $E_{M_1^{n+}/M_1(Me)}$ (далее E_1), который в соответствии с уравнением Нернста определяется стандартным электродным потенциалом $E_{M_1^{n+}/M_1(Me)}^0$ (E_1^0) мольной долей (c_1) и коэффициентом активности (f_1) ионов M_1^{n+} в солевой фазе; мольной долей (x_1) и коэффициентом активности (γ_1) атомов M_1 в жидком металле Me :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1 f_1}{x_1 \gamma_1}. \quad (3.4)$$

Для потенциала сплава металла M_2 , образующего ионы M_2^{m+} , можно записать:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{c_2 f_2}{x_2 \gamma_2}. \quad (3.5)$$

Выражение для расчета коэффициентов разделения (θ) металлов M_1 и M_2 на жидком электроде из металла Me находится из условия равенства равновесных потенциалов $E_1 = E_2 = E$ и при использовании значений стандартных потенциалов имеет вид

$$\ln \theta = \frac{(n-m)FE + mFE_2^o - nFE_1^o}{RT} + \ln \frac{\gamma_1 f_2}{\gamma_2 f_1}. \quad (3.6)$$

Это уравнение для расчета величин θ является наиболее общим, но и наименее точным. Связано это как с трудностями и невысокой точностью определения значений стандартных потенциалов, так и с накоплением значительной погрешности при использовании значений коэффициентов активности разделяемых элементов в жидких металле и соли. Так, например, в справочной литературе для индивидуального хлористого натрия приводят значения $E_{1100\text{K}}^o$ от $-3,413$ до $-3,223$ В [8]. С учетом накопления ошибок в определении используемых величин уравнение (3.6) позволяет оценить лишь порядок значений коэффициентов разделения элементов.

В солевых расплавах при концентрациях ионов потенциалопределяющих элементов ниже $(3-5) \cdot 10^{-2}$ коэффициенты активности ионов M_1^{n+} , M_2^{m+} остаются практически постоянными. В этом случае в расчетах целесообразнее использовать значения условных стандартных потенциалов:

$$E_1^* = E_1^o + \frac{RT}{nF} \ln f_1, \quad (3.7)$$

$$E_2^* = E_2^o + \frac{RT}{mF} \ln f_2. \quad (3.8)$$

При этом уравнение (3.6) для расчета коэффициента разделения преобразуется к виду

$$\ln \theta = \frac{(n-m)FE + mFE_2^* - nFE_1^*}{RT} + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (3.9)$$

Использование значений условных стандартных потенциалов явилось существенным шагом в повышении точности и достоверности термодинамических расчетов коэффициента разделения. Обусловлено это двумя обстоятельствами. Во-первых, величины E^* , в отличие от E^o , для большинства металлов поддаются прямым и достаточно точным измерениям. По обоснованному заключению М. В. Смирнова, воспроизводимость независимых определений величин E^* находится в пределах $\pm 0,01$ В. Во вторых, для расчетов θ по уравнению (3.9) нужно меньшее количество экспериментальных данных, что также уменьшает погрешность оценки.

Новые возможности для повышения точности и достоверности расчетов открывает использование значений условного стандартного потенциала сплава $E_{M_1^{n+}/M_1(Me)}^{**} (E_1^{**})$, $E_{M_2^{m+}/M_2(Me)}^{**} (E_2^{**})$, рассчитываемого по аналогии с E_1^* , E_2^* (уравнения (3.7); (3.8)) по формулам:

$$E_1^{**} = E_1^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1}{\gamma_1} = E_1^* - \frac{RT}{nF} \ln \gamma_1, \quad (3.10)$$

$$E_2^{**} = E_2^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{f_2}{\gamma_2} = E_2^* - \frac{RT}{mF} \ln \gamma_2, \quad (3.11)$$

Значениями условного стандартного потенциала сплавов целесообразно пользоваться для описания электрохимического поведения разбавленных растворов M_1 и M_2 в Me , когда коэффициенты активности γ_1 и γ_2 в пределах допускаемой погрешности остаются постоянными. В качестве количественного критерия применимости закона Генри, как уже отмечалось выше, может быть принято отклонение в $\pm 0,05$ логарифмических единиц значений логарифма коэффициента активности, установленное Международным союзом по чистой и прикладной химии в качестве допускаемого расхождения констант устойчивости комплексов металлов, рекомендуемых для справочной литературы. По этому количественному критерию можно считать подчиняющимися закону Генри все рассмотренные в работах жидкометаллические растворы до содержаний в них растворенного вещества 3–5 (мол. %), а для сильно взаимодействующих систем и выше. Именно с такими концентрациями имеют дело в процессах рафинирования, амальгамной металлургии, что определяет ценность величин условных стандартных потенциалов для технологических расчетов. При использовании значений условных стандартных потенциалов сплавов уравнение (3.6) для расчета коэффициента разделения еще более упрощается:

$$\ln \theta = \frac{(n-m)FE + mFE_2^* - nFE_1^*}{RT}. \quad (3.12)$$

При $n = m$ коэффициент разделения не зависит от потенциала сплава и определяется только разностью условных стандартных потенциалов сплавов:

$$\ln \theta = \frac{nF}{RT} (E_2^{**} - E_1^{**}). \quad (3.13)$$

Ценность условного стандартного потенциала сплава заключается в том, что его значение может быть найдено не только расчетным пу-

тем по уравнениям (3.10), но и надежно измерено экспериментально по величине и температурной зависимости равновесного потенциала сплава (E_1) определенного состава (c_1) в конкретном (x_1) расплаве:

$$E_1^{**} = E_1 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{x_1}. \quad (3.14)$$

Важно также, что прецизионные измерения значений E^{**} можно провести для сплавов любых, в том числе самых активных, металлов. Например, согласно [9] при 1000 К стандартные потенциалы систем Sr^{2+}/Sr (–3,527 В), Ba^{2+}/Ba (–3,551 В), Sm^{2+}/Sm (–3,469 В), Eu^{2+}/Eu (–3,426 В) значительно отрицательнее стандартных потенциалов щелочных металлов, в частности натрия. Это приводит к энергичному взаимодействию металлических стронция, бария, самария, европия с расплавленными электролитами на основе хлоридов щелочных металлов. В сплавах активность этих металлов существенно понижена, что способствует проведению прецизионных измерений значений E^{**} . Это обстоятельство, а также минимальное количество данных, необходимых для расчетов по уравнениям (3.12) и (3.13), позволяют существенно повысить достоверность и точность термодинамических оценок.

Константа равновесия реакции обмена



выраженная через концентрации реагирующих веществ

$$K_p = \frac{x_1^m c_2^n}{x_2^n c_1^m}, \quad (3.16)$$

также однозначно определяется разностью условных стандартных потенциалов сплавов:

$$\ln K_p = \frac{nmF}{RT} (E_1^{**} - E_2^{**}). \quad (3.17)$$

Сравнительную эффективность использования для разделения элементов различных жидкометаллических электродов можно оценить по данным о состоянии разделяемых элементов только в металлической фазе. В общем случае отношение коэффициентов разделения M_1 и M_2 на двух различных жидких металлах зависит от отношения концентраций M_2 (x_2, x_2') и коэффициентов активности M_1 (γ_1, γ_1') и M_2 (γ_2, γ_2') в сравниваемых металлических электродах. Действитель-

но, записав для θ' выражение, аналогичное уравнению (3.9), вычитая его из последнего, после преобразований получаем:

$$\ln \frac{\theta}{\theta'} = \frac{m-n}{m} \ln \frac{x_2 \gamma_2}{x'_2 \gamma'_2} + \ln \frac{\gamma_1 \gamma'_2}{\gamma_2 \gamma'_1}. \quad (3.18)$$

В распространенном случае, когда содержание M_2 в электроде больше или равно пределу его растворимости ($x_2 = X_2$, $x'_2 = X'_2$), уравнение (3.18) принимает вид

$$\ln \frac{\theta}{\theta'} = \frac{m-n}{m} \ln \frac{X_2}{X'_2} - \frac{n}{m} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma'_2} + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma'_1}. \quad (3.19)$$

При $n = m$ отношение коэффициентов разделения определяется только отношением коэффициентов активности разделяемых элементов в металлических электродах:

$$\ln \frac{\theta}{\theta'} = \ln \frac{\gamma_1 \gamma'_2}{\gamma'_1 \gamma_2}. \quad (3.20)$$

Сравнительную эффективность использования для разделения различных солей-растворителей можно оценить по данным о состоянии ионов разделяемых элементов в солевых расплавах. При одинаковой концентрации M_1 в жидком металле и в сравниваемых солях, при постоянстве коэффициентов активности ионов в солевых расплавах отношение коэффициентов разделения определяется разностью «условных» стандартных потенциалов M_1 и M_2 в различных солевых растворителях:

$$\ln \frac{\theta}{\theta'} = \frac{nF}{RT} (E_2^* - E_2'^* - E_1^* - E_1'^*). \quad (3.21)$$

Отсутствие надежных сведений о равновесных потенциалах сплавов, условных стандартных потенциалах ряда элементов, энергетике их взаимодействия с материалами электродов не позволяет во многих случаях оценить абсолютную величину коэффициента разделения по уравнению (3.9).

3.2. Влияние концентрационной поляризации жидкометаллических электродов на эффективность разделения элементов

Влияние условий электролиза водных растворов на разделение элементов рассмотрено в работах О. А. Есина, А. Л. Ротиняна и В. Л. Хейфеца, В. И. Лайнера и Н. Т. Кудрявцева, Г. А. Цыганова и др. с позиций теории замедленного разряда, стадийного протекания окислительно-восстановительных процессов.

Влияние доминирующей в расплавах концентрационной поляризации на избирательность электрохимических процессов рассматривается, например, с позиций существования равновесия между контактирующими слоями соли и металла. Приводимое Ивановским Л. Е. уравнение

$$\theta^i = \theta \frac{(1 - i_1 / i_{1,l})^{1-1/n}}{(1 - i_2 / i_{2,l})^{1-1/m}} \quad (3.22)$$

достаточно громоздко и не учитывает поляризации электродов со стороны сплава. Чтобы воспользоваться уравнением, необходимы сведения о предельных токах разряда ионов разделяемых элементов ($i_{1,l}$; $i_{2,l}$), о плотностях тока разряда (ионизации) каждого компонента (i_1 , i_2). Нами исследована взаимосвязь коэффициентов разделения кинетического (θ^i) и равновесного (θ) в более простой и общей форме с большими предсказательными возможностями. При выводе уравнений рассматривали электродные процессы между жидкими металлами и солевыми расплавами. Однако при выполнении указанных ниже условий оно может быть использовано для описания совместно протекающих электрохимических процессов и в других средах.

Характерной особенностью электродных процессов в расплавленных солевых электролитах является сравнительно малая заторможенность всех стадий, за исключением доставки вещества к фронту электрохимической реакции и отвода образующихся продуктов. Эта особенность является следствием высоких температур и токов обмена на межфазной границе. Экспериментально показано [6], что на границе раздела растущий кристалл серебра — расплав AgNO_3 токи обмена при 493 и 623 К составляют 440 и 1200 А/см² соответственно.

При диффузионном контроле кинетики электродных процессов задача учета кинетических параметров на процесс разделения существенно упрощается. В этом случае при плотности тока меньше предельного диффузионного прилегающие друг к другу слои жидких сплава и расплава находятся в равновесии. Определенному потенциалу электрода E^i отвечают такие концентрации M_1 и M_2 в поверхностном слое сплава (x_1^i и x_2^i), ионов M_1^{n+} и M_2^{m+} в приэлектродном слое электролита (c_1^i и c_2^i), при которых продолжает выполняться равенство

$$E^i = E_1^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1^i f_1^i}{x_1^i \gamma_1^i} = E_2^o + \frac{RT}{mF} \ln \frac{c_2^i f_2^i}{x_2^i \gamma_2^i}. \quad (3.23)$$

Учитывая, что $\theta^i = \frac{c_1^i x_2^i}{c_2^i x_1^i}$ по аналогии с выражением (3.6) получаем:

$$\ln \theta^i = \frac{(n-m)FE^i + mFE_2^o - nFE_1^o}{RT} + \ln \frac{\gamma_1^i f_2^i}{\gamma_2^i f_1^i}, \quad (3.24)$$

где f_1^i, f_2^i и $\gamma_1^i \gamma_2^i$ — коэффициенты активности ионов M_1^{n+} , M_2^{m+} и атомов M_1 , M_2 при установившихся под током концентрациях в пограничных слоях солевой и металлической фаз.

Вычитая из уравнения (3.24) уравнение (3.6), получаем:

$$\ln \frac{\theta^i}{\theta} = \frac{(n-m)F}{RT} (E^i - E) + \ln \frac{\gamma_1^i f_2^i \gamma_2 f_1}{\gamma_2^i f_1^i \gamma_1 f_2}. \quad (3.25)$$

Для разбавленных растворов M_1^{n+} и M_2^{m+} в солевых расплавах при концентрациях металлов M_1 , M_2 в металлах-растворителях вплоть до предела растворимости коэффициенты активности остаются постоянными и уравнение (3.25) значительно упрощается:

$$\ln \frac{\theta^i}{\theta} = \frac{(n-m)F}{RT} \Delta E. \quad (3.26)$$

Анализ уравнения (3.26) показывает, что если разделяемые элементы образуют ионы одинаковой степени окисления ($n = m$), то коэффициенты их разделения в кинетических условиях должны совпадать с равновесными значениями даже при плотностях тока, близких к предельным диффузионным, как со стороны солевого, так и со стороны металлического расплава. По уравнению (3.3) такой вывод сделать нельзя. Между тем на практике он подтверждается (см. раздел 4.3).

Достоинство уравнений (3.24) и (3.26) заключается еще и в том, что они устанавливают зависимость между коэффициентом разделения и изменением потенциала (поляризацией) электрода независимо от того, с какой фазой, солевой или металлической, связано изменение потенциала.

Отметим также, что при потенциостатическом электролизе более важными являются зависимости показателей процесса именно от потенциала электрода, а не от плотности тока.

Когда в электродной реакции участвуют ионы различной валентности, отношение коэффициентов разделения кинетического и равновесного зависит от величины поляризации. Причем θ^i меньше равновесного при $n > m$ в катодном, $n < m$ в анодном процессах и больше равновесного при обратных соотношениях степени окисления ионов разделяемых элементов.

Концентрационную поляризацию можно оценить по известным уравнениям диффузионной кинетики, зная коэффициенты диффузии и толщины диффузионных слоев в солевой и металлической фазах. Поскольку для многих элементов эти параметры неизвестны, то в общем случае проще ΔE определять экспериментально, а значения θ^i рассчитывать по уравнению (3.26).

Расчеты показывают, что влияние концентрационной поляризации со стороны солевой (в катодном процессе), металлической (в анодном процессе) фаз на значение коэффициента разделения незначительно. Пусть $n = 2$, $m = 4$, $T = 1000$ К. Чтобы изменить θ^i на порядок, нужна поляризация электрода около 0,1 В (уравнение (3.26)). В соответствии с известным уравнением концентрационной поляризации (2.11), такую поляризацию обеспечивает плотность тока, составляющая 90 % предельного диффузионного тока.

3.3. Влияние перенапряжения кристаллизации на катоде твердых фаз

Ранее описана поляризация, связанная с появлением на поверхности жидких катодов твердых фаз. Были выполнены систематические исследования этого явления для различных осаждаемых металлов, жидкометаллических катодов, возникающих фаз. В работе рассмотре-

но влияние перенапряжения кристаллизации твердых фаз на коэффициент разделения. Полагали, что коэффициенты активности ионов M_1^{n+} , M_2^{m+} в объеме электролита и в приэлектродном слое одинаковы. В этом случае уравнение (3.25) принимает вид

$$\ln \frac{\theta^i}{\theta} = \frac{(n-m)F\Delta E}{RT} + \ln \frac{\gamma_1^i \gamma_2}{\gamma_2^i \gamma_1}. \quad (3.27)$$

Систематические исследования начальной стадии кристаллизации твердых фаз при осаждении лантана и урана на различных легкоплавких металлах показали, что, как правило, на катоде при электролизе появляется либо равновесное с его объемом соединение, либо чистый осаждаемый металл. Промежуточные фазы систем M_1 — Me наблюдали только при осаждении урана на висмутовом катоде.

При зарождении на поверхности твердых соединений, равновесных с жидкими растворами (например, $LaZn_{11}$, U_2Zn_{17} , UIp_3 , UGa_3 , UBi_2 , USb_2 [8], перенапряжение кристаллизации кратковременно по сравнению с общей продолжительностью электролиза и невелико. Нет оснований подвергать сомнению положение о том, что все перенапряжение связано с пересыщением атомами осаждаемого металла поверхностного слоя катода, поскольку рассчитанные исходя из этой предпосылки значения пересыщений (2—6) находятся в известных из литературы пределах. В этом случае коэффициенты активности атомов разделяемых элементов на поверхности и в объеме катода остаются постоянными и уравнение (3.27) для учета влияния фазовой поляризации ΔE упрощается:

$$\ln \frac{\theta^i}{\theta} = \frac{(n-m)F\Delta E}{RT}. \quad (3.28)$$

Если разделяемые элементы образуют ионы одинаковой степени окисления ($n = m$), перенапряжение кристаллизации не должно оказывать влияния на величину θ^i . Действительно, экспериментальные значения коэффициентов разделения ионов Ce^{3+} и La^{3+} , Ce^{3+} и Y^{3+} при электролизе расплавов на жидком цинковом и висмутовом катодах близки к рассчитанным по термодинамическим данным, хотя в процессе электролиза на их поверхности образовывались равновесные с объемом катода твердые фазы.

Положение существенно изменяется, если на жидком катоде зарождаются неравновесные с его объемом фазы. В этом случае поляризация катода значительна. Она складывается из значения ЭДС между равновесной и зародившейся фазами, а также сравнительно кратко-

временного перенапряжения кристаллизации последней. Рафинируемый металл осаждается на очень своеобразной, «отвердевшей» подкладке, коэффициенты диффузии атомов M_2 в которой близки к их значениям для жидких металлов. Коэффициенты активности атомов M_2 в поверхностном слое катода резко возрастают. Для суждения о том, изменится ли θ^i , надо в соответствии с уравнением (3.27) знать, меняется ли при этом величина γ_1 . Осциллограмма жидкого алюминиевого электрода в расплаве $KCl-NaCl-UCl_3-CeCl_3$ (рис. 3.1) качественно повторяет $E(\tau)$ кривую для цинкового катода в расплаве $KCl-NaCl-UCl_3$ (см. рис. 2.14), свидетельствуя о появлении на поверхности фазы металлического урана. Относительная продолжительность участков 3–4 и 6–7 увеличивается, что свидетельствует о включении в электродный процесс ионов церия. Тот факт, что на «отвердевшей» подложке и на жидком алюминии (рис. 3.1, 3.2) ионы церия разряжаются при близких потенциалах, свидетельствует о примерном постоянстве величин γ_{Ce} и γ_{Ce}^i ($\gamma_1 \approx \gamma_1^i$). Уравнение (3.27) при этом принимает вид

$$\ln \frac{\theta^i}{\theta} = \frac{(n-m)F\Delta E}{RT} + \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^i}. \quad (3.29)$$

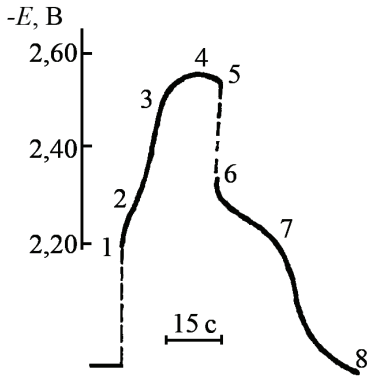


Рис. 3.1. Осциллограмма зарождения фазы металлического урана на жидком катоде + UAU при электролизе расплава 87 мас. % $KCl-NaCl$, 10 мас. % UCl_3 , 3 мас. % $CeCl_3$ при $i_k = 0,05 \text{ A/cm}^2$, $T = 973 \text{ K}$

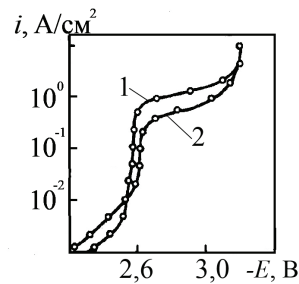


Рис. 3.2. Поляризация жидкого алюминиевого катода при 960 K в расплавах $KCl-NaCl-CeCl_3$, содержащих 5,0 (1) и 2,0 (2) мас. % $CeCl_3$

Если $n = m$, то уравнение (3.29) преобразуется к виду

$$\ln \frac{\theta^i}{\theta} = \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^i}. \quad (3.30)$$

Коэффициент разделения уменьшается в наибольшей степени, если на поверхности жидкого катода зарождается фаза осаждаемого металла. В этом случае $\gamma_2^i = 1$ и

$$\ln \theta^i = \ln \theta + \ln \gamma_2. \quad (3.31)$$

Так, расчет по термодинамическим данным состояния ионов U^{3+} , Ce^{3+} в солевой, U и Ce в алюминиевой фазах [8] дает значение $\theta = 8,5 \cdot 10^{-4}$ (1000 K). Экспериментальные значения θ^i , полученные при электролизе, находились в пределах от 2 до 46. Столь существенное различие обусловлено появлением при электролизе на поверхности жидкого алюминиевого катода фазы урана и может быть оценено по уравнению (3.31). Коэффициент активности урана в алюминиевых растворах $\gamma_U = 2,1 \cdot 10^{-4}$ при 1000 K [8].

3.4. Взаимосвязь коэффициентов разделения и очистки

Для оценки избирательности электрохимических процессов с участием солевых и металлических расплавов целесообразно, по аналогии с теорией экстракции, наряду с коэффициентом разделения пользоваться и коэффициентом очистки θ^* . Первый из них характеризует предельно достижимую, термодинамически обоснованную степень разделения элементов; второй — реально достигаемую в конкретных условиях осуществления электрохимического процесса. Как показано в работе [8], между коэффициентами разделения и очистки существует строгая взаимосвязь. Для катодного процесса отношение значений θ^* и θ целиком определяется концентрационными изменениями в солевом расплаве.

Пусть концентрации ионов M_1^{n+} , M_2^{m+} в исходном расплаве были равны c_1 , c_2 , а после завершения обменного процесса их содержание в соли и сплаве стало c'_1 , c'_2 и x'_1 , x'_2 . Учитывая, что $\theta' = c'_1 x'_2 / (c'_2 x'_1)$, а $\theta^* = c_1 x'_2 / (c_2 x'_1)$, комбинацией этих уравнений получаем

$$\theta^* = \theta' \frac{c'_1 c'_2}{c'_1 c'_2} \quad (3.32)$$

При преимущественном извлечении M_2^{m+} из соли на 90 % θ^* , по сравнению с θ уменьшится примерно на порядок, при извлече-

нии на 99 % — на 2 порядка и т. д. При постоянстве c_2 и накоплении в соли ионов электроотрицательной примеси M_1^{n+} (условия электро-рафинирования металла M_2) в соответствующее число раз по сравнению с θ' уменьшается коэффициент очистки. В условиях стационарного электролиза при преимущественном осаждении M_2 на жидком катоде θ и θ^* отличаются еще более значительно, особенно при появлении на поверхности катода неравновесных с его объемом фаз:

$$\theta^* = \theta' e^{\frac{(n-m)F\Delta E}{RT} \frac{\gamma_2 c_1 c_2' \left(1 - \frac{i_2}{i_{2,I}}\right)}{\gamma_2^i c_2 c_1' \left(1 - \frac{i_1}{i_{1,I}}\right)}}, \quad (3.33)$$

где i_1 , i_2 и $i_{1,I}$, $i_{2,I}$ — плотности и предельные диффузионные плотности тока разряда ионов M_1^{n+} , M_2^{m+} ; c_1 , c_2 и c_1' , c_2' — начальные и конечные концентрации M_1^{n+} , M_2^{m+} в объеме электролита; γ_2 и γ_2^i — коэффициент активности M_2 в объеме и на поверхности катода.

Рассмотрим процесс анодного растворения жидкометаллических сплавов. Пусть концентрации металлов M_1 и M_2 в исходном сплаве x_1 и x_2 , в конечном — x_1' и x_2' , а содержание ионов M_1^{n+} и M_2^{m+} в полученном электролите — c_1' и c_2' . Приняв в этом случае соотношение $x_2 c_1' / (x_1 c_2')$ за коэффициент очистки (θ^*) и учитывая, что $c_1' x_2' / (c_2' x_1')$ является коэффициентом разделения (θ'), объединением уравнений получаем:

$$\theta^* = \theta' \frac{x_2 x_1'}{x_1 x_2}. \quad (3.34)$$

В рассматриваемом случае отношение коэффициентов очистки и разделения определяется соотношением концентраций разделяемых элементов в исходном и конечном сплаве. Если θ' мало зависит, а при $n = m$ не зависит от концентрации, а следовательно, и от степени извлечения M_1 из сплава, то коэффициент очистки меняется значительно. При извлечении M_1 ($x_2 \sim x_2'$) на 90 % коэффициент очистки по сравнению с коэффициентом разделения уменьшается примерно на порядок, при извлечении на 99 % — на два порядка и т. д. Уравнение (3.34) удобно для оценки значений θ^* при избирательном растворении M_1 из сплавов по завершении реакции обмена либо потенциостатического электролиза. По его завершении ток приближается

к нулю, θ' рассчитывается по уравнению (3.9) по заданному потенциалу, x_1 — по уравнению Нернста по известным E' , E_1^* и концентрации M_1^{n+} в получаемом солевом расплаве.

В условиях стационарного электролиза необходимо учитывать влияние поляризации электродов (ΔE) на коэффициент разделения (уравнение (3.35)), а также концентрационные изменения под током в поверхностном слое металлической фазы:

$$\theta^* = \theta' \cdot e^{\frac{(n-m)F\Delta E}{RT}} \frac{x_2 x_1' \left(1 - \frac{i_1}{i_{1,l}}\right)}{x_1 x_2' \left(1 - \frac{i_2}{i_{2,l}}\right)}, \quad (3.35)$$

где i_1 , i_2 и $i_{1,l}$, $i_{2,l}$ — плотности и предельные диффузионные плотности тока ионизации M_1 , M_2 из сплавов; x_1 , x_2 и x_1' , x_2' — начальные и конечные концентрации M_1 , M_2 в сплаве; ΔE — поляризация электрода.

Таким образом, для количественной оценки эффективности электрохимического разделения металлов в солевых расплавах необходимо располагать сведениями о значениях стандартных, условных стандартных потенциалов разделяемых металлов, коэффициентах активности их ионов в электролите и атомов в металлической фазе, значениях предельных токов разряда — ионизации, о природе твердой фазы, образующейся на поверхности катода, а также о концентрационных изменениях в объеме солевой и металлической фаз в течение электролиза. Наличие этих сведений в предыдущих разделах позволило раскрыть значительное влияние природы солевого и металлического растворителя, условий и режима электролиза на эффективность разделения щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных и актиноидных элементов.

Для расчета θ использовали уравнение (3.9), которое для рассматриваемого случая принимает вид

$$\ln \theta = \frac{3F}{RT} (E_{U^{3+}/U}^* - E_{La^{3+}/La}^*) + \ln \frac{\gamma_{La}}{\gamma_U}. \quad (3.36)$$

Условные стандартные потенциалы урана и лантана известны [8] для расплавленной смеси на основе эвтектической смеси хлоридов калия и лития:

$$E_{La^{3+}/La}^* = -3,60 + 6,90 \cdot 10^{-4} T,$$

$$E_{U^{3+}/U}^* = -2,98 + 6,59 \cdot 10^{-4} T.$$

Использованные в расчетах по уравнению (3.36) данные о коэффициентах активности урана и лантана в различных легкоплавких металлах [8] и полученные результаты приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Коэффициенты разделения урана и лантана на различных электродах (Me)
в расплавах на основе KCl–LiCl**

Me	$\lg \gamma_{La} = a + b/T$		$\lg \gamma_U = a + b/T$		$\lg \theta = a + b/T$		θ при T , К	
	a	$-b$	a	$-b$	a	b	800	1000
Zn	5,05	12473	2,44	3685	2,14	586	750	530
Cd	4,16	9738	3,03	885	0,66	523	20	15
Al	3,01	9892	3,84	7505	–1,30	6994		$5 \cdot 10^5$
Ga	4,72	13333	1,38	4984	2,87	1023	$1,4-10^4$	7810
In	2,73	9508	2,36	2033	–0,10	1901	190	63
Tl	2,36	8153	0,49	–2675	1,40	–1455	0,4	0,9
Sn	4,26	13377	0,56	3420	1,82	545	318	232
Pb	–0,07	6618	2,97	2361	–3,51	5118	770	41
Bi	0,94	11158	1,05	4328	–0,58	2546	400	92

Видно, что коэффициент разделения урана и лантана в очень сильной степени зависит от природы жидкометаллического электрода. На таллиевых электродах при температурах ниже 1100 К следует ожидать обогащения металлической фазы лантаном.

Для других рассмотренных металлов им должна обогащаться солевая фаза. Для кадмиевого, свинцового, индиевого электродов характерны невысокие значения коэффициентов разделения (10^1-10^2). Для жидких цинка и висмута θ имеет порядок значений 10^2-10^3 , а для галлиевого и алюминиевого 10^4-10^5 . Изменяя только природу жидкометаллического растворителя, можно изменить значение коэффициента разделения урана и лантана в 10^4-10^5 раз. Проявляется тенденция увеличения θ на легкоплавких металлах, расположенных выше в подгруппе и правее в ряду периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Повышение температуры ухудшает условия для разделения урана и лантана на всех электродах, особенно значительно — на алюминиевом, свинцовом, висмутовом.

Контрольные вопросы и задания

1. Раскройте сущность процесса электролиза. Поясните принципиальное устройство электролизера.
2. Сформулируйте первый закон Фарадея и поясните, как им пользоваться.
3. Раскройте сущность понятий: величина напряжения разложения, обратная ЭДС, рабочее напряжение. Объясните методики их расчета и экспериментального определения.
4. Поясните сущность понятий: выход по току, удельный расход электроэнергии, выход по энергии. Методы их расчета и экспериментального определения.
5. Раскройте принципы подбора поверхностно активных веществ для формирования мелкокристаллических, неориентированных осадков.
6. Объясните методику расчета совместного разряда ионов при электролизе.
7. Раскройте сущность понятий: анодный эффект, солевая пассивация, оксидная пассивация.

4. Основы высокотемпературной электрометаллургии цветных металлов

Высокотемпературные электрометаллургические процессы нашли широкое промышленное применение при получении и рафинировании щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных, редких (Zr, Ti, Be), тугоплавких (W, Mo, Ta, Nb) и благородных (Pt, Rh, Ru, Re и т. д.) металлов, а также при получении сплавов этих элементов. Самыми масштабными и энергоемкими процессами являются промышленные методы электролитического получения и рафинирования алюминия, электролитического получения магния.

4.1. Основы электрометаллургии алюминия

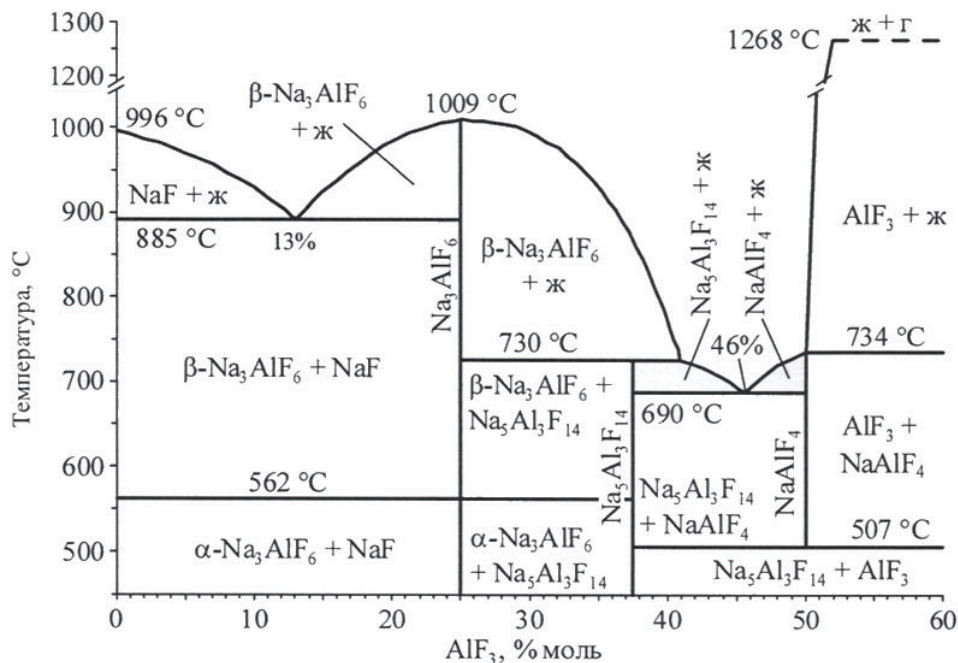
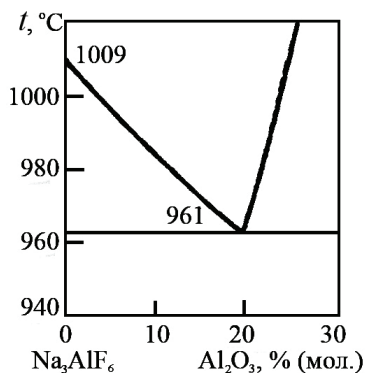
подавляющую часть металлического алюминия во всем мире получают электролизом криолит-глиноземных расплавов (способ Эру–Холла, 1886).

Диаграмма состояния системы $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ (см. рис. 4.1) характеризуется наличием трех соединений: Na_3AlF_6 (криолит), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хиолит), NaAlF_4 .

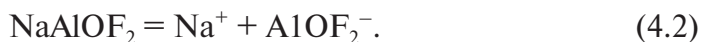
Введение в криолит 20 мол. % Al_2O_3 снижает температуру его плавления с 1009 до 961 °С (см. рис. 4.2).

Способ осуществляется при температурах 950 ± 10 °С. При этой температуре растворимость глинозема (Al_2O_3) в расплавленном криолите (Na_3AlF_6) превышает 20 мол. %. Криоскопические исследования свидетельствуют о том, что при растворении 1 моля Al_2O_3 в расплаве появляется в три раза больше новых частиц, что дает основание предполагать протекание при растворении следующей химической реакции:



Рис. 4.1. Диаграмма плавкости системы NaF—AlF₃ (Тупицын А. А.)Рис. 4.2. Диаграмма плавкости системы Na₃AlF₃—Al₂O₃ (Гротгейм с сотр.)

Исследование чисел переноса криолит-глиноземных расплавов показало, что практически весь ток электролиза переносится ионами натрия ($t_{\text{Na}^+} = 1$), это подтверждает вхождение других ионов в состав громоздкого, малоподвижного комплексного аниона, образующегося при диссоциации соединения NaAlOF₂:



Состав криолита характеризуется молекулярным отношением $\text{NaF}:\text{AlF}_3$, называемым криолитовым отношением (к. о.). Для стехиометрического криолита оно равно 3, при избытке NaF (к. о. > 3) электролиты являются «щелочными», при недостатке NaF (к. о. < 3) — «кислыми». В современной технологии используют кислые электролиты с к. о. 2,20–2,65.

В целях снижения температуры плавления электролита и уменьшения потерь алюминия применяют добавки CaF_2 (2–10 мас. %) и MgF_2 в таком количестве, чтобы сумма $\text{CaF}_2 + \text{MgF}_2$ не превышала 10–12 вес. %.

Для увеличения электропроводности электролита в него в качестве высокоэлектропроводных добавок вводят NaCl — до 10–12 мас. % либо LiF — до 4 мас. %.

Все физико-химические свойства электролита весьма существенно зависят от содержания Al_2O_3 , которое изменяется в процессе электролиза. Данные о температуре начала кристаллизации ($t_{\text{крист}}$), плотности (d), вязкости (η) и электропроводности (χ) промышленных электролитов с различным криолитовым отношением и содержанием глинозема приведены в табл. 4.1.

Оптимальное криолитовое отношение лежит в пределах 2,4–2,6 при суммарном содержании 8–10 % добавок CaF_2 , MgF_2 , NaCl либо LiF . Применение электролитов с криолитовым отношением ниже 2,4 нецелесообразно из-за увеличения потерь фторидов с газовой фазой и снижения электропроводности электролита.

Таблица 4.1

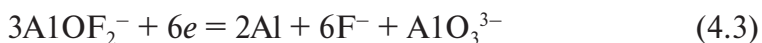
Физико-химические свойства промышленных электролитов

Состав и свойства электролита	Содержание Al_2O_3 , мас. %		
	8	5	1,7
$t_{\text{крист}}$, °C			
к. о. 2,8–2,6	945–940	960–955	975–970
к. о. 2,4–2,3	935–930	950–945	965–960
к. о. 2,2–2,1	920–910	935–925	950–940
d , г/см ³			
к. о. 2,7–2,4	2,105–2,085	2,110–2,090	2,125–2,105
к. о. 2,4–2,1	2,085–2,060	2,090–1,065	2,105–2,075
η 103, Па · с			
к. о. 2,7–2,5	3,65–3,50	3,26–3,10	3,05–2,80
к. о. 2,5–2,3	3,50–3,35	3,10–2,95	2,80–2,65
к. о. 2,3–2,1	3,35–3,20	2,95–2,80	2,65–2,50

Окончание табл. 4.1

Состав и свойства электролита	Содержание Al_2O_3 , мас. %		
	8	5	1,7
$\chi \cdot 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$			
к. о. 2,7–2,5	1,85–1,75	2,05–1,95	2,25–2,15
к. о. 2,5–2,3	1,75–1,65	1,95–1,85	2,15–2,05
к. о. 2,3–2,1	1,65–1,55	1,85–1,75	2,05–1,95

В катодном и анодном процессах участвуют комплексные алюминий-содержащие оксифторидные ионы. На катоде имеет место реакция



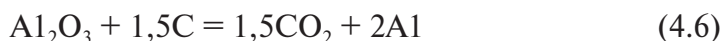
На аноде предполагается следующий процесс:



В молекулярной форме суммарная реакция с участием шести электронов с учетом реакции (4.1) запишется



Видно, что криолит, выполняя важную роль растворителя и комплексообразователя, в процессе электролиза не расходуется, а результирующая реакция имеет вид



По оценкам Тонстэда и Роллеса, величина тока обмена на границе раздела жидкий алюминий — криолит-глиноземный расплав находится в пределах $12\text{--}36 \text{ А/см}^2$, поэтому электрохимическая поляризация для катодного процесса незначительна. Невелика для жидкого катода и фазовая поляризация. Наиболее важное значение для катодного процесса имеет концентрационная поляризация, обусловленная разрядом, а значит, уменьшением в прикатодном слое концентрации ионов $AlOF_2^-$ и накоплением в нем избыточной (по сравнению с объемной) концентрации ионов фтора. Сказанное подтверждают результаты, приведенные на рис. 4.3.

Наличие площадки предельного диффузионного тока, по превышении которого скачкообразно возрастает содержание натрия в алюминии, а выход по току алюминия падает, убедительно указывает на диффузионный характер перенапряжения на алюминиевом катоде.

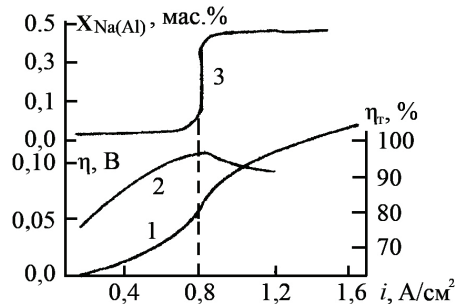
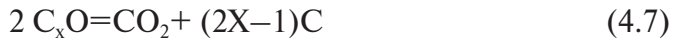


Рис. 4.3. Совместное выделение алюминия и натрия (970 °С, к. о. = 3,0, [Al₂O₃] = 5 мас. %, данные Ю. В. Борисоглебского):
1 — катодная поляризационная кривая; 2 — выход по току для алюминия;
3 — содержание натрия в алюминии

Для анодного процесса наряду с концентрационной поляризацией существенную роль играет и фазовая поляризация, обусловленная (по С. И. Ремпелю) замедленностью распада промежуточных оксидов (C_xO), образующихся при разряде ионов кислорода на графитовом аноде:



В результате анодное перенапряжение значительно и лишь частично убирается при интенсивном перемешивании прианодного электролита (рис. 4.4).

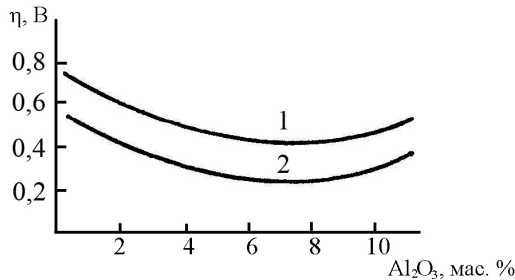


Рис. 4.4. Зависимость анодного перенапряжения от концентрации глинозема по Б. С. Дыблину):

1 — анод неподвижный; 2 — анод вращается (350 об/мин)

В современной технологии электролиз осуществляют в электролизерах с самообжигающимися анодами с боковым (до 100 кА, рис. 4.5), верхним токоподводом (до 200 кА, рис. 4.6), а также с обожженными анодами (до 600 кА, рис. 4.7).

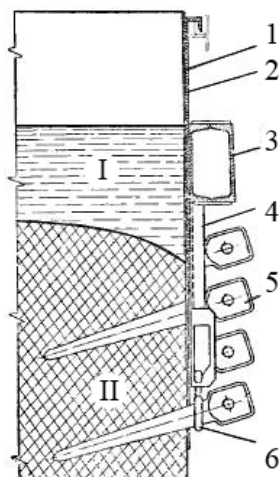


Рис. 4.5. Поперечный разрез анода электролизера БТ:

1 — алюминиевая обечайка; 2 — анодный каркас; 3 — анодная рама; 4 — перо; 5 — штырь; 6 — серьга; I — жидкая часть анодной массы; II — скокованный анод

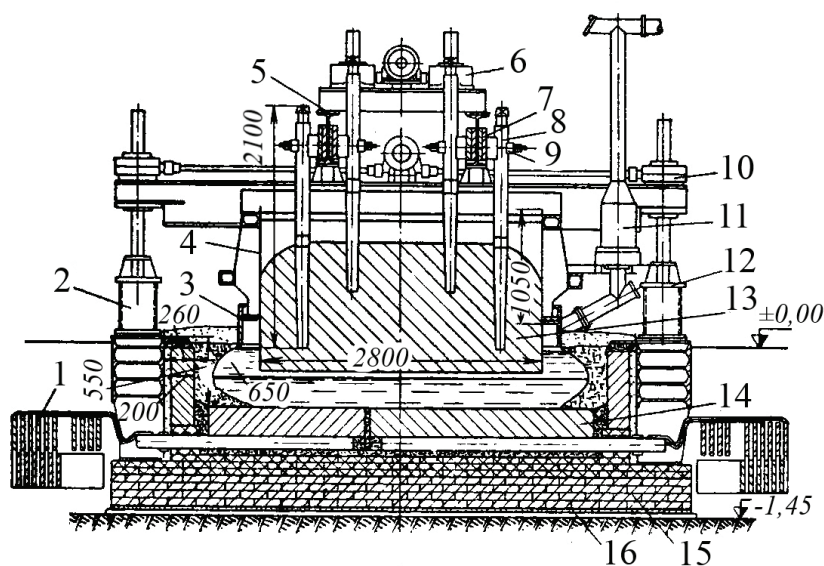


Рис. 4.6. Электролизер большой мощности с верхним подводом тока к аноду, поперечный разрез [1]:

1 — катодные шины; 2 — стойки; 3 — газосборник; 4 — анодная рубашка (анодный кожух); 5 — анодная рама; 6 — домкраты вспомогательного механизма; 7 — анодные шины; 8 — анодный штырь; 9 — контактный узел штыря; 10 — домкраты основного механизма; 11 — горелка; 12 — электроизоляция; 13 — анод; 14 — подина; 15 — цоколь; 16 — фундамент

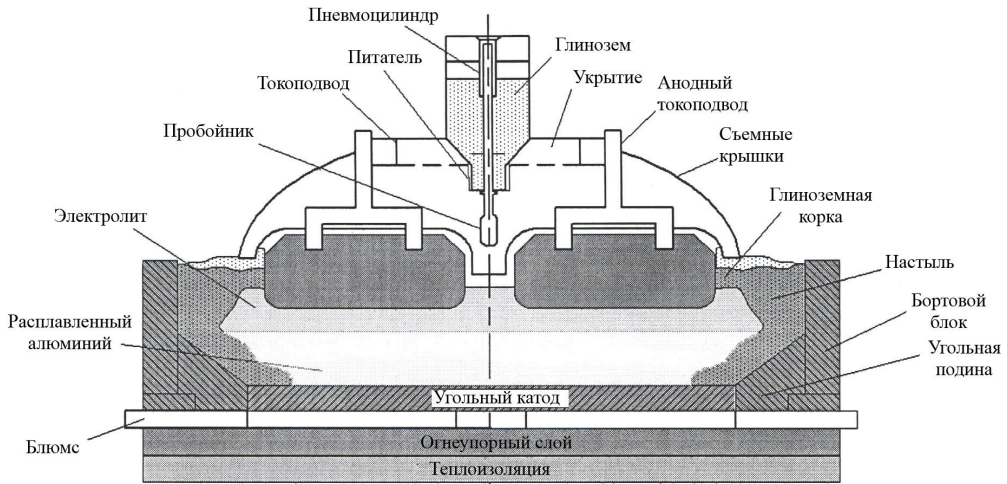


Рис. 4.7. Анодное устройство электролизера ОА (поперечный разрез)

Основные параметры процесса следующие:

Рабочее напряжение	4,0–4,5 В
Температура	940–960 °С
Плотность тока	6000–8000 А/м ²
Межполюсное расстояние	4,5–5,0 см
Выход по току	87–95 %
Расход электроэнергии	13000–16000 кВт · ч/т

Алюминий, получаемый электролизом, имеет чистоту 99,0–99,85 % (от А0 до А85). Металл большей чистоты (А95 до А999) получают электрорафинированием трехслойным методом. Верхний слой (чистый алюминий) имеет плотность 2,35 г/см³ и является катодом. Промежуточный слой — расплавленный электролит (смесь фторидов и хлоридов бария, кальция, натрия, алюминия) с плотностью 2,7 г/см³. Нижний слой — анодный сплав чернового алюминия с медью (30–40 мас. %), плотностью выше 3,0 г/см³. Соли бария в электролите и медь в анодном сплаве являются утяжелителями.

Принципиальное устройство электролизера для рафинирования алюминия показано на рис. 4.8.

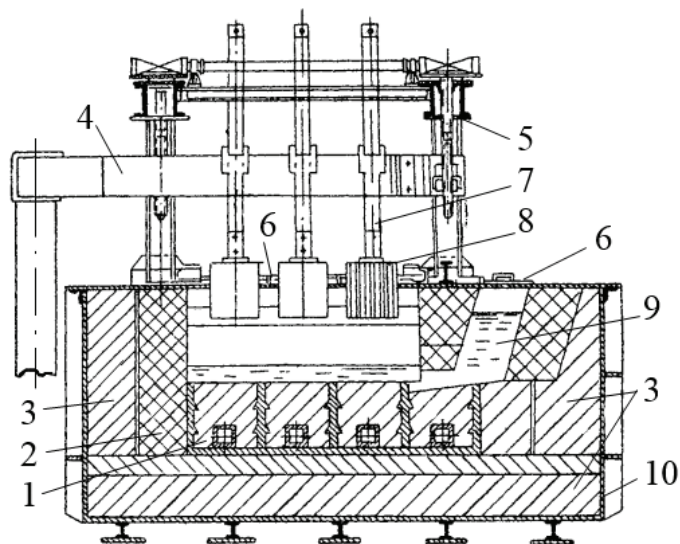


Рис. 4.8. Продольный разрез электролизера для рафинирования алюминия [1]:

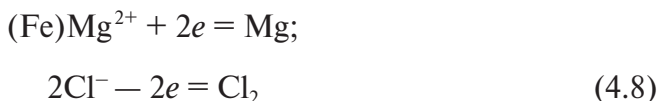
1 — подовые угольные блоки; 2 — боковая магнетитовая футеровка; 3 — шамотная футеровка; 4 — алюминиевая катодная шина; 5 — винтовой механизм подъема катодов; 6 — алюминиевые крышки; 7 — алюминиевые катодные штанги; 8 — графитовые катоды в алюминиевой «рубашке»; 9 — загрузочный карман; 10 — стальной кожух

Показатели электрорафинирования:

Сила тока	50–80 кА
Плотность тока	4500–7500 А/м ²
Выход по току	95–98 %
Рабочее напряжение	5,5–6,0 В
Расход электроэнергии	17500–18500 кВт·ч/т

4.2. Основы электрометаллургии магния

Основным компонентом электролитов для получения магния является MgCl_2 либо его двойная соль $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ (карналлит). Для снижения температуры плавления электролита, повышения его электропроводности и плотности вводят добавки KCl , NaCl , CaCl_2 и BaCl_2 . При электролизе на катоде и аноде идут следующие основные процессы:



Итоговой реакцией является электролитическое разложение хлористого магния



Для того чтобы предотвратить прохождение обратной реакции, для разделения магния и хлора, либо применяют диафрагму, либо создают целенаправленную циркуляцию электролита, обеспечивающую отделение хлора от электролита в электрохимической ячейке, вынос магния в сборную ячейку, где он отделяется от электролита.

Решающую роль для катодного процесса играет концентрационная поляризация. Для анодного процесса значительной (0,05–0,10 В) является фазовая поляризация, связанная с замедленной десорбцией молекулярного хлора.

Главные побочные реакции связаны с недостаточным обезвоживанием солей, входящих в состав электролита. При этом имеет место гидролиз хлористого магния



Образующаяся окись магния пассивирует катод, это приводит к образованию мелких капель магния, плохо отделяющихся от электролита, что снижает величину выхода по току.

При попадании окиси магния в прианодный электролит имеет место реакция



приводящая к выгоранию анода, увеличению межэлектродного расстояния, нарушению теплового баланса электролизера.

Исторически первыми были магниевые электролизеры, в которых для разделения катодного и анодного пространств использовались погруженные в электролит керамические диафрагмы (см. рис. 4.9).

Созданы конструкции диафрагменных электролизеров с верхним (см. рис. 4.10), боковым (см. рис. 4.11) и нижним вводом анодов (см. рис. 4.12).

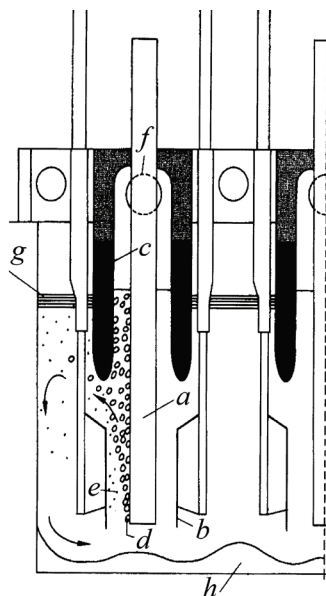


Рис. 4.9. Конструкция диафрагменного электролизера:

a — графитовый анод; *b* — стальной катод; *c* — керамическая диафрагма; *d* — пузырьки хлора; *e* — капельки магния; *f* — удаление хлора; *g* — магний; *h* — шлак

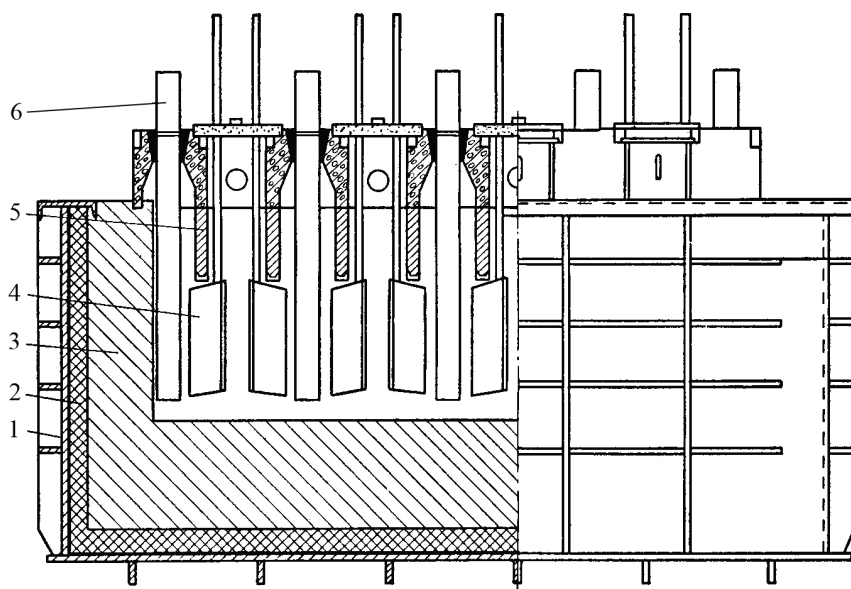


Рис. 4.10. Электролизер с верхним вводом анодов:

1 — кожух; 2 — теплоизоляция; 3 — футеровка; 4 — катод; 5 — диафрагма; 6 — анод

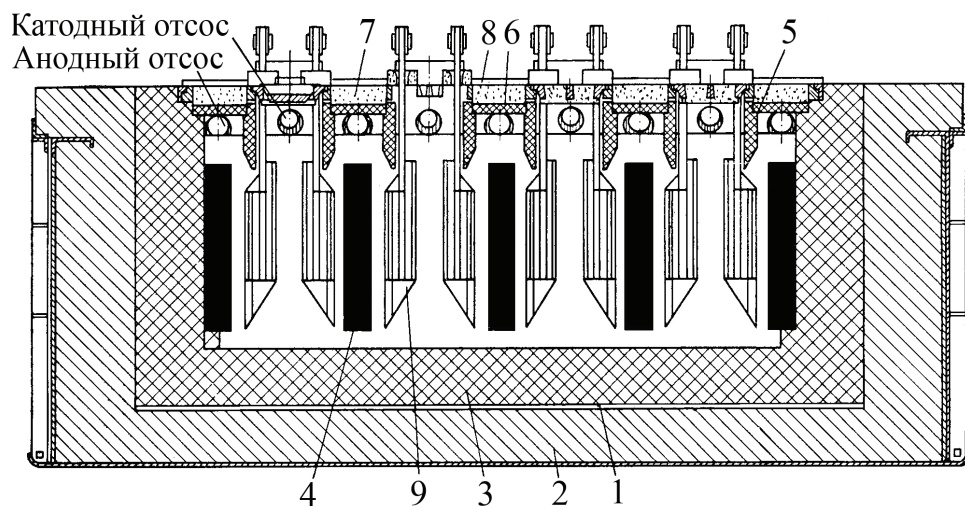


Рис. 4.11. Электролизер с боковым вводом анодов:

1 — кожух; 2 — теплоизоляция; 3 — футеровка; 4 — анод; 5 — диафрагма;
6–8 — перекрытия; 9 — катод

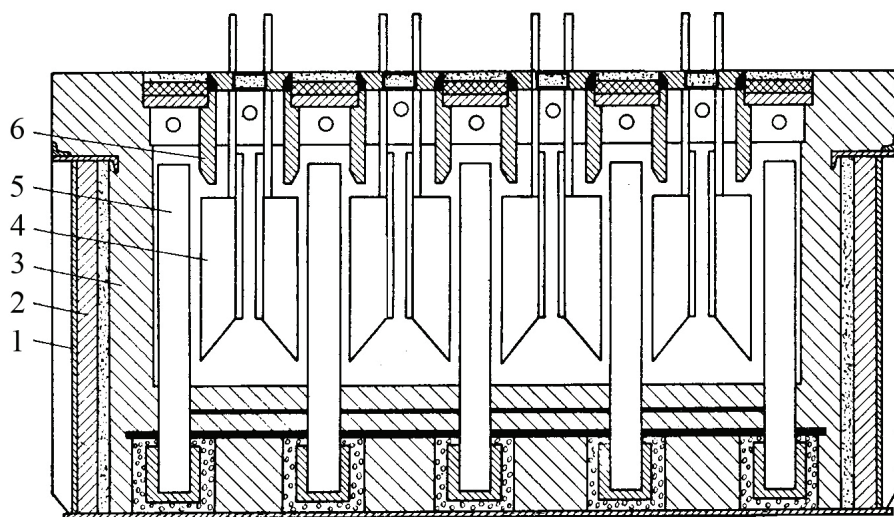


Рис. 4.12. Электролизер с нижним вводом анодов:

1 — кожух; 2 — теплоизоляция; 3 — футеровка; 4 — катод; 5 — анод; 6 — диафрагма

Большинство современных заводов оснащены бездиафрагменными электролизерами большой мощности (до 400 кА), в которых для разделения продуктов электролиза используется специально организованная циркуляция электролита (см. рис. 4.13).

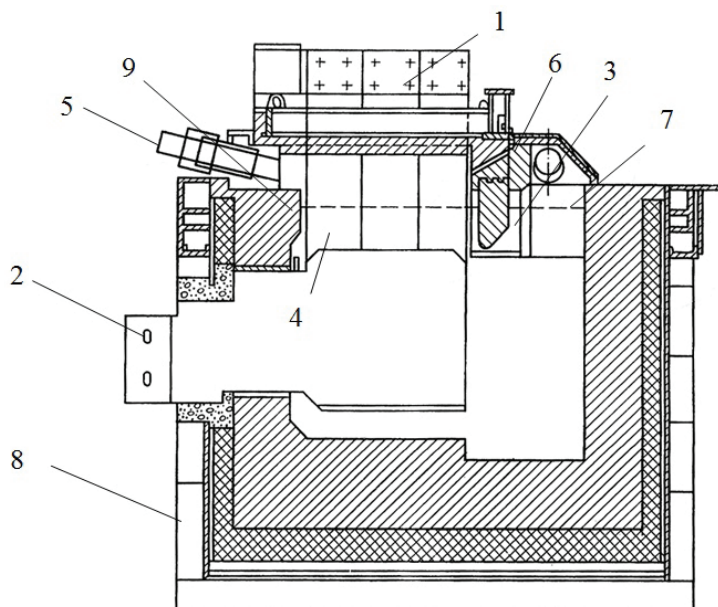


Рис. 4.13. Устройство бездиафрагменного электролизера:

1 — анод; 2 — катод; 3 — сборная ячейка; 4 — электролизная ячейка; 5 — отсос анодного газа; 6 — сантехнический отсос; 7 — уровень электролита; 8 — кожух; 9 — футеровка

В этих электролизерах работающими являются обе стороны катодов (рис. 4.14), что позволяет почти в два раза увеличить съем металла с квадратного метра пода электролизера.

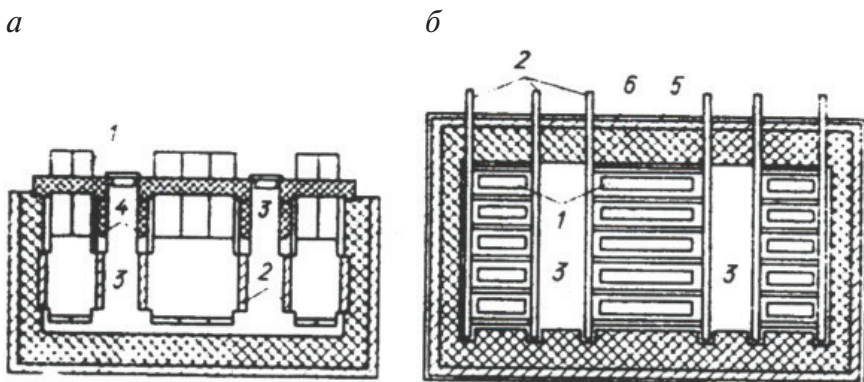


Рис. 4.14. Бездиафрагменный электролизер с верхним вводом анодов с рамным катодом, тремя электролизными отделениями и двумя сборными ячейками:

а — продольный разрез; б — поперечный разрез; 1 — аноды; 2 — рамные катоды; 3 — сборные ячейки; 4 — перегородки; 5 — кожух; 6 — футеровка

Будущее же за электролизерами с биполярными электродами (рис. 4.15). Такой электролизер на 300 кА с 5-биполярными электродами, работающий в Японии, нуждающийся в такой же ошиновке, как электролизер на 50 кА, обеспечивает в 2–3 раза больший съем металла с 1 м² пода электролизера, характеризуется минимальным расходом электроэнергии (менее 10 тыс. кВт · ч/т магния).

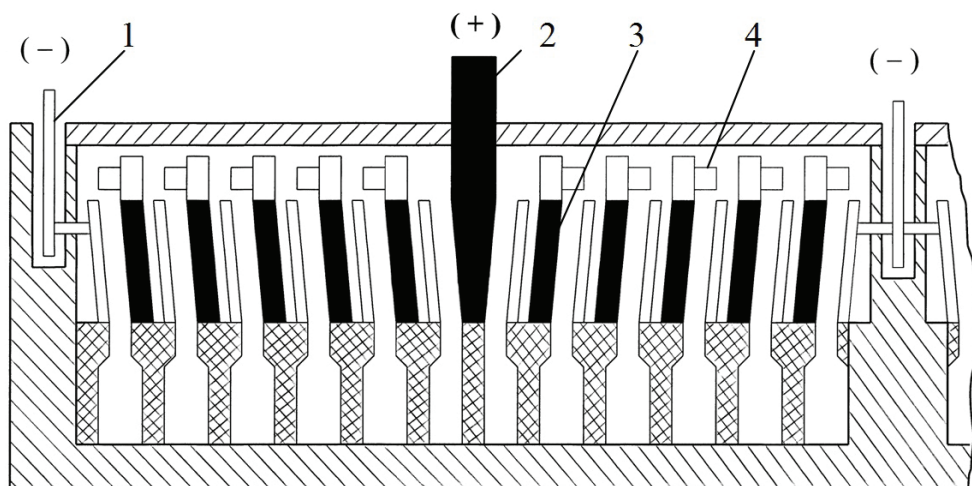


Рис. 4.15. Конструкция электролизера с биполярными электродами:
1 — стальной катод; 2 — графитовый анод; 3 — биполярные электроды (сталь—графит); 4 — переточные каналы для электролита

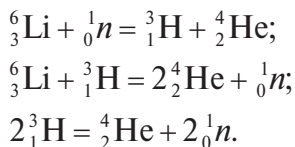
Основные показатели процесса:

Сила тока	130–400 кА
Рабочее напряжение	4,6–5,5 В
Межэлектродное расстояние	6–7 см
Плотность тока	0,35–0,45 А/см ²
Выход по току	78–92 %
Расход электроэнергии	10000–13500 кВт · ч/т

Получаемый металлический магний МГ90, МГ95, МГ96, согласно ГОСТ 804–72, имеет содержание основного компонента не менее 99,90 % (МГ90). Причем металл марки МГ90 получается непосредственно электролизом с последующим флюсовым рафинированием, более высоких марок — рафинированием возгонкой либо электрорафинированием трехслойным методом.

4.3. Электролитическое получение лития

Лития в земной коре содержится в 4 раза больше, чем свинца. Изотоп Li–6 используется в термоядерном синтезе:



Природный литий и его основной изотоп Li–7 используются для приготовления легких сплавов для авиации и сверхлегких сплавов для космоса.

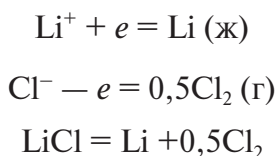
Примером первых являются отечественные сплавы (сплав 1420, содержащий, мас. %: 2 Li; 5,5Mg; 0,12Zr; сплав 1450, содержащий, мас. %: 2Li; 5,0Cu), имеющие удельный вес на 10–15 % ниже, чем у алюминия, по механической прочности, приближающиеся к сталям, свариваемые.

Примером вторых является сплав, содержащий 30 мас. % Li и 70 мас. % Mg, имеющий удельный вес 1,35 г/см³. Созданы литий–магниевого сплавы, плавающие в воде.

Добавка небольших количеств (десятые и сотые доли процента) лития в цветные металлы заметно (в разы) повышает их механическую прочность, электропроводность, литейные свойства.

Промышленное получение лития осуществляется электролизом эквимольного расплава KCl–LiCl с температурой плавления 350 °С. Сопоставление величин напряжений разложения при 400 °С ($E^\circ_{\text{NaCl}} = 3,57$ В; $E^\circ_{\text{LiCl}} = 3,68$ В; $E^\circ_{\text{KCl}} = 3,81$ В) показывает, что потенциал лития на 0,13 В электроположительнее потенциала калия и на 0,11 В электроотрицательнее потенциала натрия. Содержание NaCl в электролите не должно превышать 1 %. При таких концентрациях потенциал натрия сравнивается с потенциалом калия и становится отрицательнее потенциала лития на 0,13 В.

На стальном либо чугунном катоде и на графитовом аноде протекают основные электродные процессы:



Побочными процессами на катоде являются разряды ионов калия, натрия, магния и кальция с получением соответствующих металлов, загрязняющих катодный литий.

При появлении ионов кислорода в расплаве графитовый анод становится расходным, на нем протекает реакция $O^{2-} - 2e + 0,5C = 0,5CO_2$, приводящая к выгоранию анода, увеличению межэлектродного расстояния, нарушению теплового баланса электролизера.

Снижение выхода по току в основном происходит за счет реакции обратного взаимодействия продуктов электролиза



Для электролитического получения лития применяются как диафрагменные, так и бездиафрагменные электролизеры. Устройство диафрагменного электролизера показано на рис. 4.16.

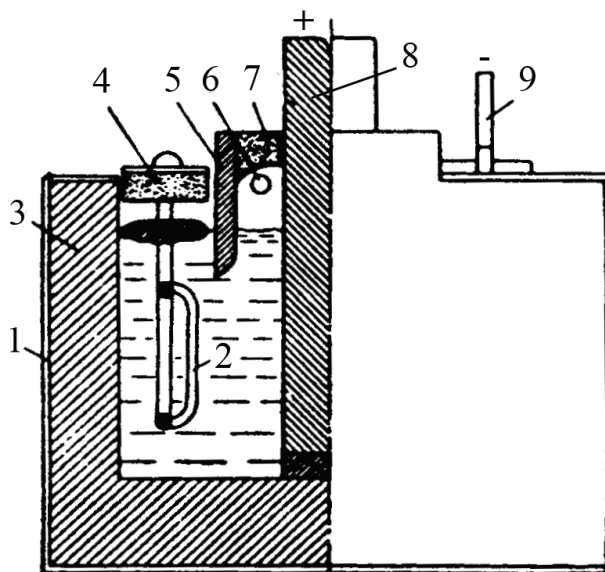


Рис. 4.16. Схематическое изображение электролизера для получения лития:

1 — кожух из листовой стали; 2 — стальной катод в виде рамки с круглыми стержнями; 3 — шамотная кладка; 4 — снимающаяся крышка для вычерпывания металла с асбестовой набивкой; 5 — перегородка для собирания газообразного хлора; 6 — отверстие для отвода хлора; 7 — набивка из жаростойкого и хлоростойкого материала; 8 — графитовый анод; 9 — боковые штанги с плечами, несущими катодную рамку

Основные показатели процесса:

Сила тока	40 кА
Рабочее напряжение	6,1 В
Межэлектродное расстояние	4–5 см
Катодная плотность тока	1,4 А/см ²
Анодная плотность тока	2,1 А/см ²
Выход по току	85 %
Расход электроэнергии	$\frac{6,1}{0,26 \cdot 0,85} = 27,6 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$
Выход по энергии	$\frac{3,72}{6,1} \cdot 0,85 = 0,52$

Составляющие рабочего напряжения	В	(%)
Напряжение разложения	3,72	(61)
Катодная поляризация	0,02	(0,3)
Анодная поляризация	0,20	(3,3)
Падение напряжения в электролите	1,30	(21,3)
Падение напряжения в аноде	0,76	(12,5)
Падение напряжения в катоде	0,10	(1,6)
Итого:	6,10	(100 %)

Получаемый литий (97–98 % чистоты) содержит примеси, мас. %: К — 0,2–0,3; Na — 0,8–1,0; Mg — 0,3–0,5; Ca — 0,05–0,1; Si — 0,1–0,2.

Металл высокой чистоты (содержание примесей менее 10⁻³ %) получают двухстадийной отгонкой. При $T = 450^\circ\text{C}$, давлении 1·10⁻³ Па отгоняют калий и натрий, затем при 600–800 °C отгоняют литий, который конденсируется при 340–420 °C в жидком состоянии.

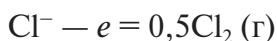
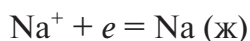
Для получения при электролизе лития, свободного от примесей калия, применяют расплав 85 мас. % LiBr + 15 % LiCl с температурой плавления 550 °C.

4.4. Электролитическое получение натрия

Содержание натрия в земной коре (3,45 %) равно содержанию железа. Широко используется в современной технике как металл–восстановитель, теплоноситель в ядерных реакторах, рабочее тело в тепловых

трубах. Для электролитического получения натрия ранее использовали расплавы системы $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, эвтектика в которой содержит 48 мол. % NaCl и плавится при 505°C . Сейчас используют трехкомпонентный хлоридный электролит, содержащий, мас. %: 32–40 NaCl ; 36–42 CaCl_2 ; 22–26 BaCl_2 . Добавлением хлорида бария удается снизить температуру плавления электролита приблизительно на 50°C , уменьшить гигроскопичность солевой смеси. Растворимость натрия во всех электролитах при 600°C невелика, и выход по току может достигать 75–80 %. При этой температуре содержание кальция в металлической фазе, равновесной с расплавом $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, уменьшается с 3,9 до 1,1 мол. % при увеличении мольной доли NaCl с 0,483 до 0,594. Содержание кальция в металлической фазе, равновесной с трехкомпонентным электролитом, на порядок ниже.

Основные электродные процессы на стальном катоде и графитовом аноде



Побочные процессы такие же, как при электролитическом получении лития.

Снижение выхода по току также происходит в основном за счет реакции обратного взаимодействия продуктов электролиза.

Наивысшие значения выхода по току наблюдаются при температуре $625-640^\circ\text{C}$. Оптимальное содержание NaCl в расплаве колеблется в пределах 50–35 %, а оптимальная плотность тока на катоде $1,0-1,5 \text{ А/см}^2$. При меньшем содержании NaCl в электролите или понижении плотности тока до $0,6 \text{ А/см}^2$ выход по току резко падает.

Принципиальная схема диафрагменного электролизера для получения натрия показана на рис. 4.17.

В электролизере в качестве диафрагмы используется металлическая сетка, находящаяся под катодным потенциалом.

Устройство мощного (50 кА) герметизированного бездиафрагменного электролизера для получения натрия показано на рис. 4.18.

Выделяющийся на графитовом аноде газообразный хлор создает аэролифтный эффект, благодаря которому циркулирующий электролит переносит жидкий натрий через отверстия в стальном катоде в сборную ячейку.

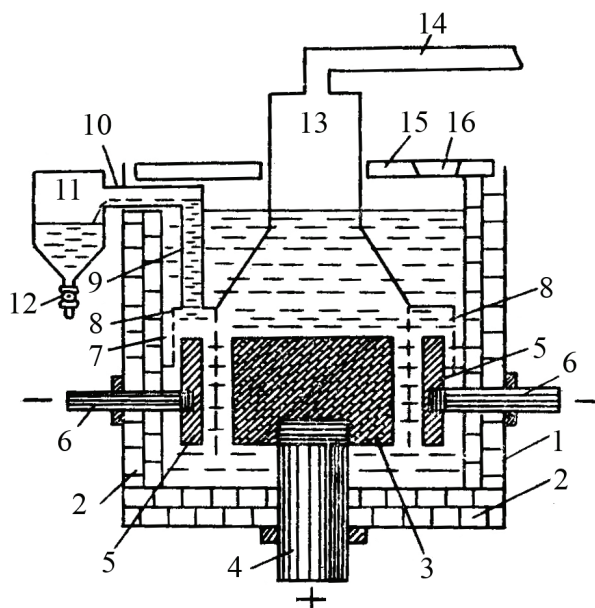


Рис. 4.17. Принципиальная схема электролизера Даунса:

- 1 — кожух; 2 — футеровка; 3 — анод; 4 — анодный токоподвод; 5 — катод;
6 — катодный токоподвод; 7 — сетка-диафрагма; 8 — катодный колпак; 9 — стояк;
10 — труба для слива натрия; 11 — сборник натрия; 12 — кран для слива натрия;
13 — хлоросборная камера; 14 — труба для отвода хлора; 15 — крышка; 16 — отверстие для загрузки соли

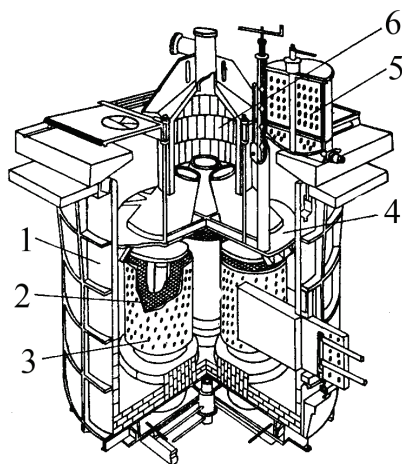


Рис. 4.18. Схема устройства электролизера БГК-Н-50:

- 1 — корпус; 2 — анод; 3 — катод; 4 — катодный колпак; 5 — сборник натрия;
6 — хлорная камера

Основные показатели процесса:

Сила тока	50 кА
Рабочее напряжение	7,0 В
Обратная ЭДС	3,47 В
Выход по току	78 %
Расход электроэнергии	$\frac{7,0}{0,857 \cdot 0,78} = 10,46 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$
Выход по энергии	$\frac{3,47}{7,0} \cdot 0,78 = 0,387$
Содержание хлора	98 %
Содержание натрия	98,5 %.

4.5. Электролитическое получение кальция

Кальций — широко распространенный в земной коре элемент. Его кларк (3,45) является таким же, как у натрия и железа. Применяется как металл-восстановитель редких элементов (U, Th, Zr, Be, PЗЭ), эффективный раскислитель железа, алюминия, магния и других металлов. Сплавы системы Pb—Ca—Na являются баббитами. Удельный вес кальция (1,54 г/см³) меньше, чем у магния, температура плавления $847 \pm 4^\circ \text{C}$. При этой температуре растворимость кальция в расплаве CaCl_2 достигает 13 %. Для того чтобы снизить температуру процесса с получением на катоде жидкого сплава, осаждают кальций на жидком медно-кальциевом сплаве. В системе Cu—Ca имеется эвтектика, содержащая 62 мас. % Cu, имеющая температуру плавления 560°C . Сплавы, содержащие от 40 до 70 мас. % меди, остаются жидкими при 700°C (см. рис. 4.19).

В качестве электролита используют солевую смесь $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$. В этой системе имеется эвтектика при 20 мас. % KCl, 630°C . Расплавы, содержащие 80—85 % CaCl_2 и 15—20 % KCl, позволяют работать при температуре $650\text{—}710^\circ \text{C}$ (см. рис. 4.20).

Аноды графитовые. Полученные на катоде сплавы CaCu , содержащие 62—65 % Ca, направляют на отгонку кальция при 1180°C и давлении $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 4—5 ч до остаточного содержания 30 % Ca в меди. Этот сплав возвращают в электролизер.

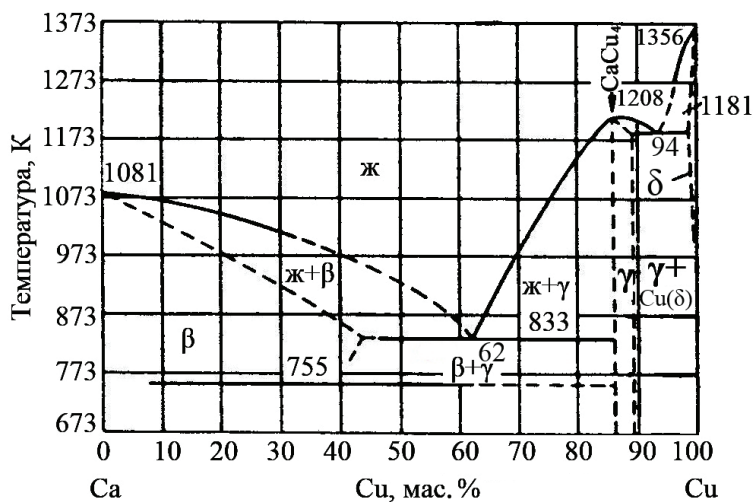


Рис. 4.19. Диаграмма состояния Ca—Cu

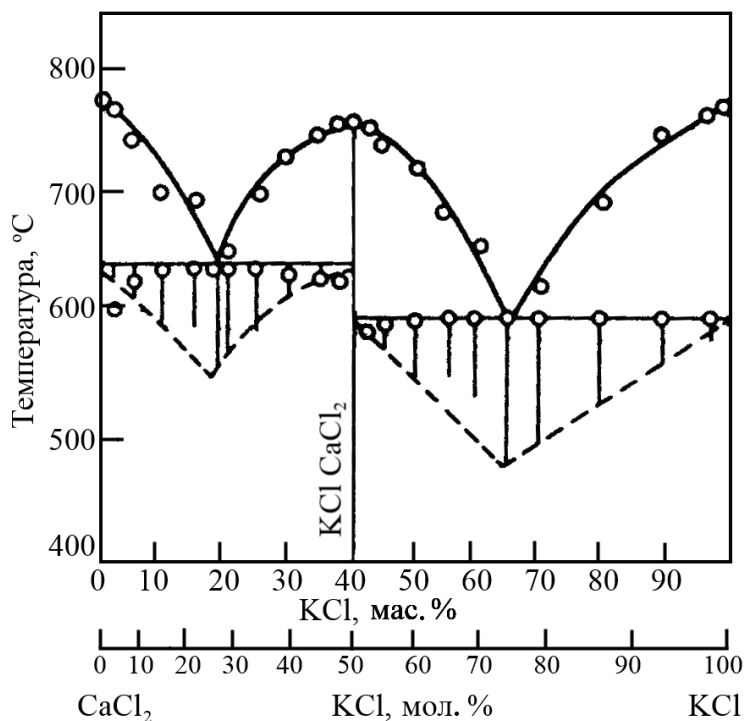


Рис. 4.20. Диаграмма состояния CaCl₂—KCl

Устройство электролизера с кальциймедным сплавом приведено на рис. 4.21.

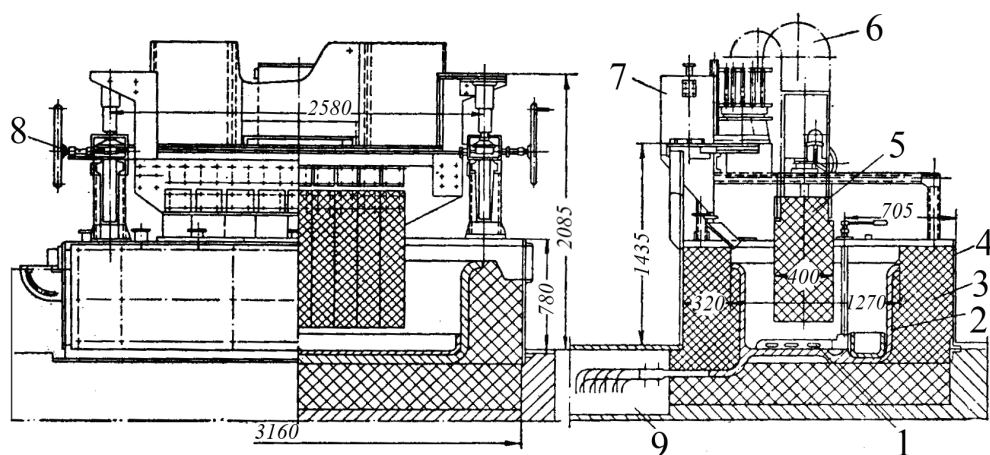


Рис. 4.21. Электролизер на 20000 А для получения кальций-медного сплава:

1 — скребок; 2 — стальная ванна; 3 — теплоизоляционная кладка; 4 — стальной кожух; 5 — графитовый анод; 6 — пакеты гибких медных шин; 7 — бункер для питания обезвоженным хлоридом кальция; 8 — подъемное устройство; 9 — канал с главными шинами

Показатели процесса:

Сила тока

80 кА

Рабочее напряжение

8,5 В

Межполюсное расстояние

2–5 см

Катодная плотность тока

0,7–0,9 А/см²

Анодная плотность тока

1,7–3,0 А/см²

Выход по току

70–75 %

Расход электроэнергии

$\frac{8,51}{0,746 \cdot 0,725} = 16 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$

Расход электроэнергии при дистилляции 6 кВт · ч/кг.

4.6. Электрорафинирование тяжелых цветных металлов в расплавах солей

Тяжелые цветные металлы, за исключением никеля и кобальта, являются электроположительными и легкоплавкими, поэтому для их получения и рафинирования применяются легкоплавкие электроли-

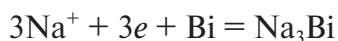
ты, например NaOH ($t_{\text{пл}} = 318^\circ\text{C}$), эвтектические смеси KCl–ZnCl₂ ($t_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$), KCl–NaCl–ZnCl₂ ($t_{\text{пл}} = 203^\circ\text{C}$), PbCl₂–ZnCl₂–KCl (18–30–52 мол. %, $t_{\text{пл}} = 326^\circ\text{C}$).

Применяют обычное (например, растворение из сплавов Pb–Bi основного компонента свинца с осаждением его на катоде), анодное (извлечение электроотрицательного компонента из рафинируемого металла в электролит, например, свинца из висмута), катодное (извлечение электроположительного компонента из рафинируемого металла с осаждением его на аноде), тонкослойное рафинирование через пористые диафрагмы.

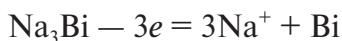
Катодное рафинирование основано на образовании прочных интерметаллических соединений натрия с электроположительными металлами (ЭПМ) типа Na₃Me. Прочность соединений возрастает в ряду Ag, Cu, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, Sb, As, Te. В этом же ряду растет степень ионности связи и эффективность участия ЭПМ в интерметаллических процессах. Растворимость интерметаллидов невысока, но они образуют в электролите суспензии, имеющие отрицательный заряд, переносятся к аноду (анофорез), где окисляются с получением ЭПМ.

На катодное рафинирование направляют сплав Pb–Bi, содержащий 8–15 % висмута. Его катодно поляризуют в расплаве NaOH при температуре 340–370 °C и катодной плотности тока 0,5–1 А/см².

Реакция на катоде:



На аноде суспензии Na₃Bi окисляются:



Остаточное содержание висмута в свинце менее $1 \cdot 10^{-4}\%$, натрия 3–4 %.

Содержание висмута в анодном продукте 96,5–99,5 %. Его обычное рафинирование в электролите при температуре 380–420 °C, плотности тока 0,5–1,0 А/см² позволяет получать металл 99,999 % чистоты.

Катодный сплав Pb+ 3–4 %Na направляется либо на отгонку натрия, либо на обестеллушивание свинца. В 140 т Pb вводится 750 кг сплава, что позволяет снизить содержание Te с 3–5 до 0,01–0,02 %.

Расход электроэнергии при катодном рафинировании свинца составляет 80–120 кВт·ч/т в сравнении с 300–500 кВт·ч/т при обычном рафинировании.

Замена NaOH на KOH или LiOH уменьшает эффективность процесса.

Тонкослойное рафинирование является развитием технологии трехслойного рафинирования. В этом методе катодный и анодный металл разделяют пористой диафрагмой, пропитанной электролитом и плохо смачиваемой жидким рафинируемым металлом. В результате резко сокращается величина межполюсного расстояния, сокращается расход электроэнергии, количество необходимого электролита, повышается качество рафинируемого металла, отпадает необходимость в утяжелителях — металле и соли.

Для относительно инертных электроположительных тяжелых цветных металлов хорошо зарекомендовала себя в качестве пористой диафрагмы выпускаемая промышленностью кварцевая сетка толщиной 0,5 мм. При обычном рафинировании изменение концентрации компонентов происходит лишь в диффузионных слоях толщиной $2 \cdot 10^{-2}$ см (рис. 4.22, кривая 1), при тонкослойном — по всей толщине пористой диафрагмы (прямая 2), что объясняет повышение качества катодного металла.

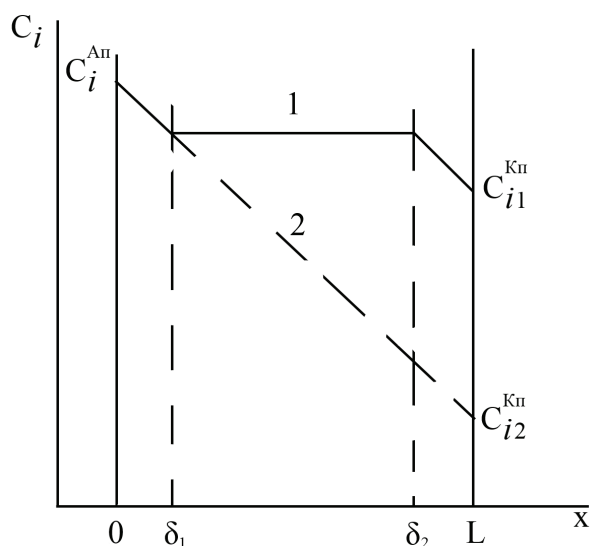


Рис. 4.22. Распределение концентрации по толщине межполюсного расстояния при обычном (кривая 1) и тонкослойном электрорафинировании (прямая 2)

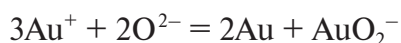
Ниже по данным О. Г. Зарубицкого и А. А. Омельчука приведены результаты тонкослойного рафинирования индия с использованием

диафрагмы из кварцевой сетки толщиной 0,5 мм, пропитанной расплавом KCl-NaCl-ZnCl_2 , при 220 °С и плотности тока 1800 А/см². По сравнению с обычным рафинированием расход электроэнергии снижен в 2–3 раза, электролита — в десятки раз, выход по току был близок к 100 %, содержание примесей снижено на порядок и составило, мас. %: Pb — с $3 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-4}$; Sn — с $1 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$; Cu — с $1 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-5}$.

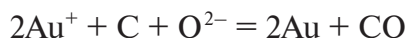
4.7. Электроосаждение золота из хлоридных расплавов

В качестве электролита использовалась тройная эвтектика NaCl-KCl-CsCl ($t_{\text{пл}} = 550$ °С), содержащая 2 мол. % одновалентного золота. По убыли массы анода растворение золота до плотности тока 0,8 А/см² происходит по одноэлектронной схеме: $q_{\text{Au}}^{+} = 7,34$ г/А·ч. При плотности тока 1 А/см² часть золота растворяется по двухэлектронной схеме ($q_{\text{Au}}^{n+} = 6,6$ г/А·ч). Выше 1 А/см² все золото растворяется по двухэлектронной схеме ($q_{\text{Au}}^{n+} = 3,7$ г/А·ч), наблюдается солевая пассивация, связанная с появлением на поверхности анода пленки плохо растворимого соединения $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$. В атмосфере хлора золото окисляется до трехвалентного состояния.

В присутствии ионов кислорода ионы Au^{+} подвержены реакции диспропорционирования:



На стеклоуглероде при этом появляются кристаллики золота по реакции



При отсутствии в расплаве растворенного хлора монохлорид золота разлагается:



Несмотря на столь сложное поведение золота в расплавленном электролите, существуют условия стабилизации в расплаве только одновалентного золота (отсутствие ионов O^{2-} , графита как конструкционного материала, определенное парциальное давление хлора). В этих

условиях на катоде осаждается золото высокой чистоты (проба более 999) при высоких плотностях тока с выходом по току, близким к 100 %. Процесс характеризуется значительной фазовой поляризацией, достигающей при $i_k = 0,01-0,1 \text{ А/см}^2$ 550 мВ. Связывают ее с очень малой концентрацией на поверхности благородного металла адсорбированных атомов золота (0,003 %) при равновесном потенциале. Это подтверждается тем, что, несмотря на столь большую величину фазовой поляризации, золото осаждается на катоде в виде крупных дендридов.

4.8. Примеры решения задач и задания

Определение показателей электролиза

Процесс электролиза характеризуется величинами выхода по току, выхода по энергии, удельным расходом электроэнергии.

Выходом по току (η_T) называется отношение количества вещества, фактически образовавшегося на электроде (P_Φ), к количеству вещества, которое должно было бы образоваться в соответствии с законом Фарадея (P_T):

$$\eta_T = \frac{P_\Phi}{P_T} = \frac{P_\Phi}{qI\tau}, \quad (4.12)$$

где q — электрохимический эквивалент, г/(А·ч), кг/(кА·ч),

$$q = \frac{M}{nF} = \frac{\mathcal{E}}{26,8}.$$

Выход по току характеризует использование по назначению тока электролиза. Для характеристики эффективности использования электроэнергии применяют показатели удельного расхода электроэнергии (W) и выхода по энергии.

Под удельным расходом электроэнергии W_Φ понимают ее количество, затраченное на получение единицы массы продукта электролиза:

$$W_\Phi = \frac{I\tau U_p}{P_\Phi} = \frac{I\tau U_p}{qI\tau\eta_T} = \frac{U_p}{q\eta_T}. \quad (4.13)$$

Таким образом, величина фактического расхода электроэнергии определяется величиной рабочего напряжения, электрохимического эквивалента и выхода по току.

Выход по энергии $\eta_{\text{э}}$ равен отношению минимально возможного удельного расхода электроэнергии ($W_{\text{т}} = \frac{E_{\text{нр}}}{q}$) к фактическому ($W_{\text{ф}}$):

$$\eta_{\text{э}} = \frac{W_{\text{т}}}{W_{\text{ф}}} = \frac{E_{\text{нр}}}{U_{\text{р}}} \eta_{\text{т}}. \quad (4.14)$$

Первый множитель показывает эффективность использования по назначению рабочего напряжения, второй — тока электролиза.

Пример

Серия из 150 электролизеров (N) на ток 260 кА выдала за 30 суток 8140 т алюминия марки А7. Среднее напряжение на электролизере составило 4,14 В. Каковы выход по току, удельный расход электроэнергии, выход по энергии?

Решение

Подставив в уравнения (4.12), (4.13) и (4.14) соответствующие величины, получаем

$$\begin{aligned} \eta_{\text{т}} &= \frac{P_{\text{ф}}}{NI\tau q} = \frac{8140 \cdot 10^3 \cdot 0,997}{150 \cdot 260 \cdot 30 \cdot 24 \cdot 0,3355} = 0,86; \\ W &= \frac{U_{\text{р}}}{q\eta_{\text{т}}} = \frac{4,14}{0,3355 \cdot 0,86} = 14,33 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}; \\ \eta_{\text{э}} &= \frac{E_{\text{нр}}}{U_{\text{р}}} \cdot \eta_{\text{т}} = \frac{1,2}{4,14} \cdot 0,86 = 0,25. \end{aligned}$$

Таким образом, выход по току равен 86 %, удельный расход электроэнергии — 14,33 кВт ч/кг, выход по энергии — 25 %.

Индивидуальные контрольные задания

Серия из 150 электролизеров на ток (I) выдала за 30 сут. P , т, алюминия марки А5 (99,5 %). Среднее напряжение на электролизере составило $U_{\text{р}}$. Каковы выход по току, удельный расход электроэнергии, выход по энергии?

Для вариантов 1–10: $U_{\text{р}} = U^*$;

11–20: $U_{\text{р}} = U^* + 0,05 \text{ В}$;

21–30: $U_{\text{р}} = U^* + 0,10$.

Для группы 1: $P = P^*$; 2: $P = P^* + 10 \text{ т}$; 3: $P = P^* + 30 \text{ т}$.

Вариант	I , кА	P^* , т	U^* , В
1	63,5	1970	4,55
2	125	3850	4,61
3	142	4272	4,79
4	170	5421	4,50
5	160	4986	4,28
6	160	5102	4,16
7	175	5389	4,44
8	255	7207	4,81
9	175	5707	4,14
10	225	7337	4,12

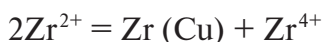
Контрольные вопросы и задания

1. Обоснуйте предполагаемую реакцию при растворении глинозема в криолите. Что ее подтверждает?
2. Обоснуйте реакцию диссоциации оксифторидного комплекса.
3. Обоснуйте состав электролита для электролиза алюминия.
4. Поясните изменение в процессе электролиза свойств электролита для электролиза алюминия.
5. Опишите основные и побочные электродные процессы при электролизе алюминия.
6. Опишите режим и показатели электролиза алюминия.
7. Поясните сущность, режим и показатели трехслойного электро-
рафинирования алюминия.
8. Обоснуйте состав электролита для электролиза магния.
9. Опишите основные и побочные реакции при электролизе магния.
10. Обоснуйте режим и показатели электролиза магния.
11. Опишите основные и побочные электродные процессы при электролитическом получении лития.
12. Обоснуйте состав электролита, режим и показатели электролиза лития.
13. Опишите основные и побочные электродные процессы при электролитическом получении натрия.
14. Обоснуйте состав электролита, режим и показатели электролиза натрия.

15. Опишите основные и побочные электродные процессы при электролитическом получении кальция.
16. Обоснуйте состав электролита, режим и показатели электролиза кальция.
17. Укажите особенности электрорафинирования тяжелых цветных металлов в солевых расплавах.
18. Сущность катодного рафинирования тяжелых цветных металлов в расплавленной щелочи.
19. Сущность тонкослойного электрорафинирования тяжелых цветных металлов.
20. Поясните особенности электроосаждения золота из хлоридных расплавов.

5. Нанесение гальванических покрытий, химические источники тока

Важнейшей областью применения электрометаллургии является получение гальванических покрытий различного назначения: декоративных, коррозионно-стойких, магнитных, износостойких, электропроводных, конденсаторных, термостойких, под покраску и т. д. Особенностью гальванопластики в расплавленных солях, осуществляемой при высоких температурах, является возможность нанесения покрытий из любых, в том числе из самых электроотрицательных металлов, получения сплошных покрытий из любых, в том числе самых тугоплавких металлов. Специфичными для солевых расплавов являются технологии нанесения диффузионных, прочно сцепленных с основой покрытий, а также бестокового переноса электроотрицательных металлов на электроположительные за счет реакции диспропорционирования, например



5.1. Подготовка поверхности покрываемых деталей

Ответственной операцией перед нанесением гальванических покрытий является подготовка поверхности покрываемого изделия, которая, как правило, включает в себя следующие стадии:

- очистку деталей от окалины;
- обезжиривание поверхности;
- травление металлов;
- активирование поверхности.

Очистка деталей из черных металлов от окалины достигается обработкой их 0,2–0,7 % раствором хозяйственного мыла, нагретого до 40–50 °С в присутствии ПАВ (контакт Петрова, препараты НП–2, НП–3, моющее средство «Прогресс»).

Более качественная обработка достигается шлифованием, полированием в специальных растворах (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Составы растворов для шлифования, полирования деталей из различных материалов

Материал	Составы растворов, мас. %	
	шлифование	полирование
Сталь углеродистая	$0,8\text{Na}_3\text{PO}_4 + 0,2\text{NaNO}_3$	$0,3\text{Na}_3\text{PO}_4 + 0,8\text{Na}_2\text{SiO}_3$
Сталь коррозионно-стойкая	$1,0\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,25\text{NaNO}_3 + 0,2\text{Ca}(\text{OH})_2$	$0,3\text{Na}_3\text{PO}_4 + 0,2\text{Ca}(\text{OH})_2$
Al, Mg, Zn и их сплавы	$0,8\text{Na}_3\text{PO}_4$	$1,0\text{CrO}_3 + 0,5\text{H}_2\text{SO}_4$
Cu и ее сплавы	$0,5\text{--}1,0\text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{Na}_3\text{PO}_4$	$1,0\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0,5\text{NaCl}$

Хорошую очистку деталей от окалины обеспечивает виброхимическая обработка.

Для деталей из черных металлов она реализуется в растворах, г/л:

- CuSO_4 (10–50); щавелевая кислота (60), серная кислота (9); перекись водорода (13), тиомочевина (3);
- CrO_3 (10), «Прогресс» (10–15).

Для меди и ее сплавов:

- CuSO_4 (80–120); NH_4OH (100–140).

Для алюминия и его сплавов:

- NaOH (10–30).

Обезжиривание поверхности покрываемых деталей может быть химическим и электрохимическим.

Химическое обезжиривание всех черных и цветных металлов осуществляется их кратковременным (0,5–5 мин) погружением в жидкие тетрагидроэтилен либо четыреххлористый углерод.

Хорошие результаты дает обезжиривание стали, меди, никеля и их сплавов в жидком трихлорэтилене с добавками 1–3 г/л катионата — 10 и 0,01 г/л уротропина (ингибитор коррозии) при 60 °С в продолжение 3–20 мин.

Обезжиривание меди и ее сплавов может проводиться и в щелочных растворах, г/л: NaOH (30–50), Na_3PO_4 (50–70), Na_2SiO_3 (10–15) — при 50–60 °С в течение 2–5 мин.

Электрохимическое обезжиривание обеспечивает наиболее высокую степень очистки поверхности. Цветные металлы обезжириваются на катоде, стальные — на аноде, чтобы избежать наводороживания и охрупчивания. Выделяющиеся пузырьки водорода либо кислорода эффективно эмульгируют жиры. Составы электролитов для обезжиривания приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Составы электролитов для электрохимического обезжиривания

Материал	Состав электролита, г/л				
	NaOH	Na ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₃	синтанол ДС-10
Черные и цветные металлы	—	50–60	40–50	3–5	1–2
Al, Mg и их сплавы	—	30–40	5–10	3–5	—
Ni и его сплавы	10–20	—	15–30	—	—
Zn и его сплавы	10–12	10–12	10–12	20–25	—

Плотность тока при электрохимическом обезжиривании 3–10 А/дм², температура с ПАВ 50–60 °С, без ПАВ 60–80 °С.

Травление металлов заключается в удалении оксидной пленки с поверхности покрываемых деталей.

Химическое травление осуществляется в растворах, г/л:

- Al и его сплавов — NaOH (40–60), 45–60 °С, 1–2 мин.
- Mg и его сплавов — H₂SO₄ (4–6) + HNO₃ (80–90) + K₂Cr₂O₇ (4–6), 20–30 °С, 20–30 с.
- Cu и ее сплавов — H₂SO₄ (130–170), 50–60 °С, 3–5 мин.
- Ni и его сплавов — HNO₃ (210) + H₃PO₄ (15–30), 100–110 °С, 2–3 мин.
- W и его сплавов — KOH (5 об. %) + K₃[Fe(CN)₆]25 об. % + H₂O (70 об. %), 20 °С, 2–3 мин.

Электрохимическое травление проводится, как правило, при высоких напряжениях и анодных плотностях тока. Так, например, электрохимическое травление титана реализуется в электролите на основе этиленгликоля (89 %), содержащего HF (5 %) и NH₄F (6 %). Процесс протекает при $U_p = 30–50$ В; $i_a = 60–120$ А/дм²; 60–90 °С в течение 0,5–3 мин.

Электрохимическое травление Nb, Cr, Ti осуществляется также в электролите на основе этиленгликоля (83–85 %), в который добав-

ляют HF (3–4 %), NH_4F (5–6 %). Поддерживают напряжение на ванне в пределах 20–50 В, анодную плотность тока 50–150 А/дм²; температуру 60–90 °С, время обработки 1–3 мин.

Электрохимическое травление кобальта реализуют в течение 15–20 мин в электролите, содержащем 72 % этиленгликоля, 25 % CoCl_2 , 3 % H_2O при $i_a = 2\text{--}3$ А/дм², 20–25 °С.

Активирование поверхности производится непосредственно перед погружением изделия в ванну покрытия с целью выявления кристаллической структуры металла.

Активирование стали, Cu, Ni осуществляется погружением изделия на 10–30 с в 5–10 % раствор H_2SO_4 , либо HCl, либо их смеси.

Обработка Al, Mg, Ti осложнена наличием на поверхности прочной оксидной пленки и большим электроотрицательным потенциалом этих металлов. Подготовка их поверхности включает либо растворение оксидной пленки, либо оксидирование с последующим нанесением металлического слоя.

Так, обработка цинкатным раствором (400–500 г/л NaOH, 50–100 г/л ZnO) при 20–30 °С в течение 30–60 с приводит к растворению оксидной пленки с осаждением подслоя цинка на освободившейся поверхности.

Анодирование осуществляется в растворе ортофосфорной кислоты 250–350 г/л при 18–35 °С, $U_p = 15\text{--}20$ В, током 1,3–1,5 А/дм² в течение 10–15 мин. На анодированный слой наносится подслои меди из пирофосфатного электролита.

Перед меднением наносится слой никеля из хлоридного электролита: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —250 г/л; HCl—180–200 мл/л; $I_k = 5\text{--}6$ А/дм²; $t = 40\text{--}50$ °С.

Контактный слой цинка наносится в электролите, г/л: сульфат цинка (40–45), пирофосфат натрия (180–210), фторид калия (7–8), Na_2CO_3 (5), при 80–90 °С, pH = 10–10,5 в течение 3,5–5,7 мин.

Подготовка поверхности перед нанесением покрытий на стальные изделия. Очистка от окалины осуществляется в 0,2–0,7 % растворе хозяйственного мыла, подогретого до 40–50 °С+ПАВ (контакт Петрова, «Прогресс», НП–2, НП–3).

Эффективна виброхимическая обработка в растворе, г/л: CuSO_4 (10–50), щавелевая кислота (60), серная кислота (9), H_2O_2 (13) + тиомочевина (3), хромовый ангидрид (10) + «Прогресс» (10–15).

Обезжиривание производится либо в тетрахлорэтилене — 0,5–5 мин, либо в щелочном растворе, г/л: NaOH (25), Na₃PO₄ (15), Na₂CO₃ (50), жидкое стекло (2–3) при 80 °С.

Электрохимическое обезжиривание черных металлов осуществляется сначала на катоде, затем на аноде (отношение времени 5:1) в электролитах, г/л: NaOH (110), Na₃PO₄ (20–30), Na₂CO₃ (20–30), жидкое стекло (3–5) либо NaOH (30–40), Na₃PO₄ (50–60), Na₂CO₃ (20–30), жидкое стекло (8–10)+ДС–10.

Травление обычных сталей проводится раствором, г/л: H₂SO₄ (200–250), катанин А, К или И1 А (1–5); температура 70–80 °С, продолжительность 10–30 мин.

Травление коррозионно–стойких сталей — растворами, г/л: катанин (3–5) + H₂SO₄ (400–450) + HCl (250–300) при 40–50 °С в течение 40–80 мин либо HCl (220–250) + уротропина (15–20) при 40–50 °С, 10–15 мин.

Травление никеля — растворами, г/л: HNO₃ (210)+H₃PO₄ (15–30); температура 100–110 °С, продолжительность 2–3 мин.

Активирование малолегированных хромистых сталей производится в 50 % HCl при 25 °С в течение 10–30 с.

Активирование жаростойких сталей осуществляется в растворе, содержащем: 2 объема HNO₃, 1 объем H₂SO₄ и 5 г/л FeSO₄ — при 25 °С, в течение 10–30 с.

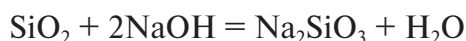
Для активирования хромоникелевых сталей применяются растворы, содержащие, г/л: NiCl₂ (200–250), HCl (150–200); $t = 25\text{ °С}$, $\tau = 20\text{--}60\text{ мин}$.

Электрохимическое травление анодное реализуется в электролите, г/л: H₂SO₄ (500–800), K₂Cr₂O₇ (15–20), 4–10 А/дм²; 25 °С, $\tau = 10\text{--}30\text{ с}$.

Электрохимическое травление катодное реализуется в электролите: 15–20 % HCl, $i_k = 1\text{--}2\text{ А/дм}^2$, 25 °С, в течение 1–2 мин.

Последний режим устраняет перетравливание.

Катодная очистка стальных отливок может осуществляться также в расплавах щелочей. Основной компонент пригарного слоя SiO₂ взаимодействует с NaOH при 600–715 °С с образованием моносилката натрия



При более высокой температуре образуются пиро– и ортосиликаты натрия. Окалина растворяется в NaOH со скоростью на два порядка ниже.

При катодной поляризации скорость удаления окалины резко возрастает. Связано это с выделением на катоде водорода и натрия, восстанавливающего окалину до металлического состояния, что приводит к разрыхлению поверхностного слоя, флотированию частиц окалины пузырьками газообразного водорода.

5.2. Покрытия металлами, сплавами, соединениями

Достоинством электролиза расплавленных солей, связанного с высокой температурой процесса, является возможность получения чистых, пластичных, хорошо сцепленных с основой беспористых, сплошных покрытий практически из любых, в том числе тугоплавких, металлов, сплавов и соединений.

Покрытия танталом либо ниобием

Решающее влияние на механизм катодных и анодных процессов оказывает анионный состав электролита. Хлориды тантала и ниобия гигроскопичны, летучи. Их поведение в хлоридных расплавах осложнено межвалентным взаимодействием пяти- и четырехвалентных ионов, что резко снижает выход по току. Поляковым Е. Г. с сотрудниками предложен электролит на основе эвтектической смеси, мас. %: CsCl (68,15), KCl (16,25), NaCl (15,6), в которую добавлено 10 мас. % K_2TaF_7 (K_2NbF_7) и 6 % NaF. В предложенном электролите растворение и осаждение тантала и ниобия происходит в одну стадию и не осложнено побочными процессами до $0,5 \text{ А/см}^2$ при 953 К и до $0,7 \text{ А/см}^2$ при 1033 К. Скорость осаждения покрытий для Ta—100, для Nb—200 мкм/ч. Пористость покрытия меньше 0,01 %. Содержание металлических примесей менее 10 %, O_2 , N_2 , С менее 0,01 %. Покрытие рекомендовано для деталей МГД насосов и генераторов, работающих при 1000 °С с ресурсом работы $2 \cdot 10^4$ ч.

Получение боридов тантала

Бориды тантала являются наиболее тугоплавкими соединениями, характеризуются высокими коррозионной стойкостью, электропроводностью, износостойкостью. Традиционно их получали из дорогих порошкообразных тантала и бора при высоких (1500 °С) температу-

рах, низком качестве продукции и высокой ее энергоемкости. В Кольском филиале РАН разработана технология электролитического получения боридов тантала совместным восстановлением тантала и бора из фторидных расплавов. Основой электролита является эвтектическая смесь фторидов лития, натрия и калия (FLiNaK), имеющая температуру плавления 450 °С. В эвтектику вводят K_2TaF_7 (7,5 мас. %), KBF_4 (мольное отношение В/Та = 3) и Na_2O (мольное отношение $O/(Ta + B) = 1$). Восстановление Ta^{5+} из фторидного расплава происходит при –0,6 В относительно серебряного электрода сравнения. Восстановление же B^{3-} при –1,4 В. Титрование расплава Na_2O устраняет совместный разряд ионов бора и щелочных металлов, приводит к образованию и разряду оксифторидных ионов BOF_2^- . Выделение бора на свежесосажденном тантале сопровождается значительной деполяризацией за счет образования соединений Ta_2B (при –0,68 В), TaB_2 (при –0,8 В). При 800–750 °С, плотностях тока 0,05–0,3 А/см² образуется слоистое аморфное покрытие, при 0,3–0,5 А/см² в виде порошка. Неотожженное покрытие имеет Нв — 4000±60 кг/мм², отожженное при 950 °С — 4600 кг/мм², в сравнении с 2400 кг/мм² для боридов тантала, приготовленных по порошковой технологии, 3250 кг/мм² — по газофазной. Порошок служит абразивной добавкой к шлифовальным пастам, покрытия являются защитными и эрозионно-стойкими в агрессивных средах.

Покрyтие W, Mo их сплавами, карбидами

В хлоридно-оксидных расплавах ($NaCl-Na_2W_2O_7$) стабильными являются ионы $W_2O_7^{2-}$, $Mo_2O_7^{2-}$, которые разряжаются при 1023 К в одну стадию с осаждением на катоде металлических вольфрама либо молибдена. Дивольфраматы получают по реакции $Na_2WO_4 + WO_3 = Na_2W_2O_7$.

В хлоридно-фторидно-оксидных расплавах (например, $KCl-NaCl + 2,5\%NaF + Na_3WO_3F_3$) устойчивы фторидно-оксидные комплексы $WO_2F_4^{2-}$, $Mo_2F_4^{2-}$, восстанавливающиеся при 1023 К совместно в одну стадию с образованием на катоде сплава W–Mo.

Совместное восстановление при 1073 К димолибдат иона и CO_2 (над расплавом) позволяет получать на катоде карбид Mo.

При $P_{CO_2} = 0$ осаждается Mo; $P_{CO_2} = 5 \cdot 10^5$ Па — $Mo_2C + Mo$; $P_{CO_2} = 10 \cdot 10^5$ Па — Mo_2C .

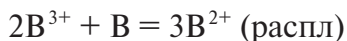
Бестоковое борирование сталей в ионных расплавах

Одним из наиболее эффективных и перспективных методов поверхностного упрочнения деталей машин и инструмента, повышения их срока службы и надежности является диффузионное борирование, значительно увеличивающее их износостойкость, поверхностную твердость и усталостную прочность. Технология бестокового диффузионного борирования разработана в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН под руководством профессора Н. Г. Илющенко. Предложены новые составы расплавов для жидкостного борирования, содержащие буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), аморфный бор (полиборид магния, содержащий 85 либо 94 % В, остальное Mg) и хлорид натрия. Расплав не расслаивается, что обеспечивает равномерность покрытия по высоте изделий. Устойчив при длительной работе. Применим для многих марок стали. Позволяет обрабатывать серийные сложные по конфигурации изделия. Для уменьшения уноса дорогостоящей буры с бором и улучшения закалки в расплав буры вводят более 15–20 % NaCl. Ее избыток располагается над более темным расплавом буры, насыщенным хлористым натрием. Подготовленные к борированию детали загружаются в корзину, которая в течение 5–10 мин прогревается над ванной, после чего медленно опускается в ванну. Время выдержки в ванне (1–2 ч), содержание бора (6–15 %) и температура (800–1000 °C) определяются техническими требованиями к толщине и качеству покрытия на определенной стали (см. рис. 5.1).

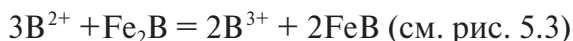
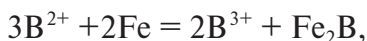
Создана безотходная, экологически безопасная технология борирования сталей в расплаве хлорида кальция с порошком аморфного бора (4 % к массе соли) — рис. 5.2.

Последний всегда имеет на поверхности оксидную пленку из B_2O_3 , которая растворяется в CaCl_2 .

При высоких температурах (900 °C) ионы B^{3+} восстанавливаются до двухвалентного состояния



и диспропорционируют с образованием соединений с железом



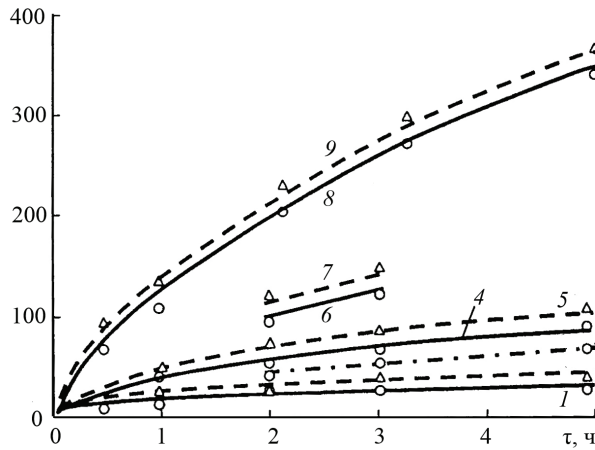


Рис. 5.1. Зависимость толщины диффузионного слоя, мкм, от времени борирования: 1, 2 — 800 °C (с добавкой 6 мас. % В); 3, 5 — 900 °C (с добавкой 6 мас. % В); 6, 7 — 900 °C (с добавкой 15 мас. % В); 8, 9 — 1000 °C (с добавкой 6 мас. % В); пунктирная линия — армко-железо; сплошная — сталь 30ХГСА; штрихпунктирная — сталь ШХ15

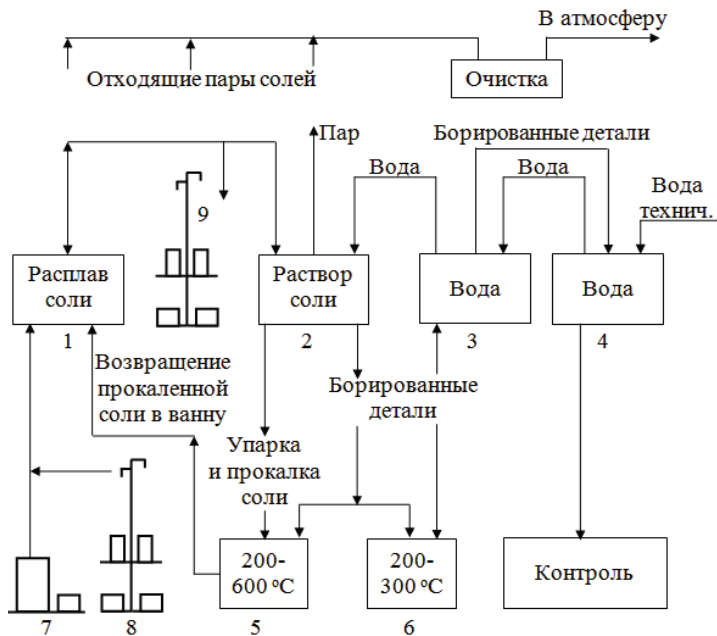


Рис. 5.2. Технологическая схема борирования стали:

1 — электродная соляная ванна — борирование; 2 — закалочная ванна; 3 — отмывочная ванна; 4 — ванна чистовой отмывки; 5 — электропечь для прокалики соли и отпуска деталей; 6 — электропечь для отпуска деталей; 7 — подгонка химреактивов и деталей; 9 — охлаждение деталей, не требующих закалки, на воздухе

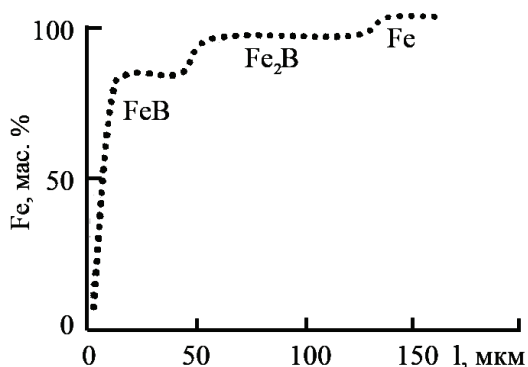
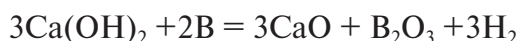


Рис. 5.3. Микрораспределение железа по сечению боридного слоя (сталь 40)

B_2O_3 появляется в расплаве $CaCl_2$ также по реакции бора с $Ca(OH)_2$, являющейся продуктом гидролиза $CaCl_2$:



В результате содержание B_2O_3 в ванне поддерживается в течение месяца и более на уровне 2,5–2,8 мас. %. Технологии жидкостного борирования внедрены на Уралмашзаводе (борирование втулок грязевого насоса нефтебуровых установок, подверженных сильному абразивному износу), Синарском трубном заводе (оправочный инструмент при холодной и горячей прокатке), Первоуральском трубном (детали ковочных машин, волочильных станов), заводе «Электроавтоматика» (инструмент для высадки болтов), Электромеханическом (вытяжные и гибочные матрицы), ОЦМ (штампы для металлокерамических контактов), ВИЗ (детали для прокатного производства, штампы), шарикоподшипниковом (инструмент для горячей высадки колец подшипников) и т. д. Во всех случаях стойкость инструмента к абразивному износу увеличена в 2–3 раза.

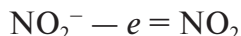
Оксидирование тугоплавких металлов (Ta, Ti, Nb, W, Mo и др.) в нитратно-нитритных расплавах

В сравнении с водными растворами оксидирование в расплавах солей обеспечивает более высокие технологические параметры, позволяющие создать принципиально новые аппараты и технологии (оксидные конденсаторы, электрохромная техника (дисплеи), индикаторные электроды и т. д.).

Анодный процесс на Pt-электроде в нитратных расплавах:

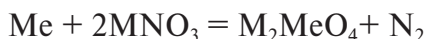


В нитритных расплавах:

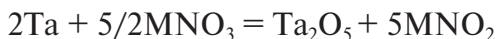
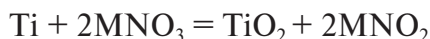


Все кислородсодержащие ионы разряжаются раньше нитратных ионов: O_2^{2-} , OH^- , NO_2^- , CrO_4 , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , NO_3^- .

Молибден и вольфрам (Me) корродируют в расплавленных нитратах с образованием соответствующих молибдатов и вольфраматов щелочных металлов (M):



Тантал и титан корродируют с образованием на их поверхности окислов:



При электрохимическом окислении титана и тантала последовательно протекают реакции



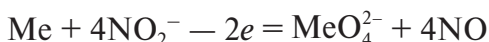
Выделяющийся кислород окисляет титан и тантал с образованием высших окислов TiO_2 , Ta_2O_5 .

Для вольфрама и молибдена происходит последовательное образование окислов от низших (Me_3O) до высших (MeO_3):



$$x = 1-4; Z = 0,33-3.$$

В нитратных расплавах характер анодного процесса для этих металлов меняется:



Окисдирование осуществляют в расплавах $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (540–660 К, 15–25 В, 5–12 мин), $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (400–450 К, 20–25 В, 20–30 мин). Оксиды W и Ti обладают электрохромным эффектом с высоким коэффициентом контрастности (до 25 ± 5 у WO_3 , до 10 ± 2 у TiO_2)

и малым временем окрашивания ($0,4 \pm 0,2$ с у WO_3 , $0,9 \pm 0,2$ с у TiO_2), что в 5–10 раз меньше, чем у соответствующих окислов, полученных при вакуумно-термическом напылении.

Оксиды титана и тантала используются для изготовления конденсаторов с низкими значениями токов утечки ($0,02\text{--}0,04$ А/(Ф·В)) и высоким значением диэлектрической проницаемости.

Оксидное покрытие эффективно защищает металлы от коррозии.

Получение сложных оксидных покрытий в виде титанатов, ниобатов, танталатов ЩЗМ

Традиционный твердофазный синтез, используемый в промышленности, — очень медленный процесс, требующий высоких температур, длительного обжига, тонкого помола исходных компонентов. Использование расплавов в качестве реакционной среды позволило значительно снизить температуру процесса, сократить время реакции, повысить качество продуктов путем обеспечения большей гомогенности. Причиной этого является частичное растворение хотя бы одного реагента и перенос его через жидкую фазу. Для этого достаточно даже небольшой растворимости реагентов.

Например, растворимость BaO в $\text{KCl}\text{--}\text{NaCl}$ при 1173 К составляет лишь 0,03 мол. %. В этот расплав вводили 5 мас. % BaO и при 1173 К выдерживали в нем предварительно окисленный и неокисленный образцы титана ВТ–1. После 1–5 ч выдержки анализировали получаемое покрытие. Оно оказалось трехслойным, толщина каждого слоя линейно росла со временем (рис. 5.4).

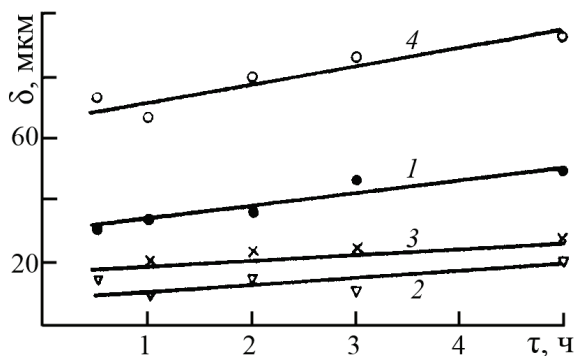
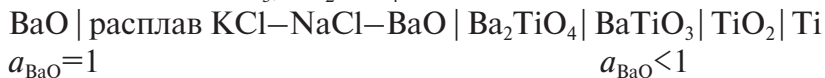


Рис. 5.4. Зависимость толщины покрытий от времени при 1173 К и насыщении ВТ–1 оксидом бария:

1 — внутренний слой; 2 — средний; 3 — наружный; 4 — общая толщина

Различий в покрытиях на образцах окисленных и неокисленных не выявлено. При выдержке на воздухе на неокисленном титане также появляется оксидная пленка TiO_2 , которая образует с оксидом бария титанаты BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 :



Процесс подобен ранее рассмотренному процессу диффузионного борирования.

5.3. Химические источники тока с анодами на основе лития

Химические источники тока (ХИТ) с водными растворами обеспечивают невысокие энергетические характеристики. Так, характерное значение удельной энергии находится в пределах 40–100 Вт·ч/кг при максимальной величине 150 Вт·ч/кг у ртутно-цинкового сухого элемента. Разрядные токи — в пределах 0,6–2 кА/м². Высокая химическая активность лития в сочетании с высокой электропроводностью расплавленных солей позволяет существенно улучшить энергетические характеристики ХИТ. Например, величины теоретической удельной энергии ХИТ с литиевым анодом и катодом на основе S, Se, Te, работающих до состава, отвечающего соединениям Li_2X , составляют: 2560; 1200; 720 Вт·ч/кг.

Литиевый электрод выполняется в виде пористой металлокерамики, пропитанной литием, катодное насыщение керамики литием осуществляется в расплаве LiCl-KCl при 400 °С, плотности тока 0,3–1,5 кА/м².

Во многих случаях в качестве анодного материала для тепловых химических источников тока (ТХИТ) с расплавленным солевым электролитом использует не чистый литий, а его сплавы. Одним из них является литий-борный композит, представляющий собой двухфазный материал, имеющий тугоплавкую матрицу из Li_7B_6 , в которую внедрен элементарный литий. Композиты с содержанием лития свыше 54 ат. % пластичны, хорошо прокатываются и одновременно прочные; из них легко изготавливать электроды, а высокие разрядные характеристики анодов позволяют использовать их в ТХИТ. Таким образом, можно заменять традиционные Li-Al , Li-Si , Li-Fe —сплавы композитами Li-B , не ухудшая электрохимические характеристики.

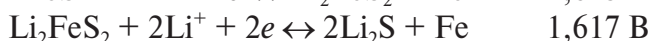
Композиты были получены по методу Ванга, но значительно усовершенствованному, что позволило получать их более однородными по высоте слитка, со стабильными характеристиками с использованием порошка аморфного бора. Были синтезированы и исследованы композиты с содержанием лития от 70 до 85 мас. %. Изучены их разрядные характеристики в электрохимических системах с катодами из NiCl_2 при температурах 823–873 К.

Если аноды из сплава Li с Al (22 мас. % Li) дают удельную емкость 23 А·мин/г, композиты Li с Fe (20 мас. % Li) — 23 А·мин/г, Li с Si (44 мас. % Li) — 90 А·мин/г, Li с В (37 мас. % Li) — 85 А·мин/г, то композит Li с 75 мас. % В дает удельную емкость 110–130 А·мин/г. Коэффициент использования композита 45 %. Основную энергоемкость в композитах дает свободный литий, расходуемый на 85–90 %, поэтому коэффициент использования композита не выше 45 %. Композиты находятся в стадии испытаний макетов батарей ТХИТ.

Просты в изготовлении, обеспечивают стабильные разрядные характеристики аноды, выполненные из литий–алюминиевых сплавов, содержащих более 20 мас. % лития. Такие аноды используются в аккумуляторах $\text{LiAl}-\text{FeS}$, $\text{LiAl}-\text{FeS}_2$. Катодный материал для этих аккумуляторов получают анодно-катодной поляризацией пористого железного электрода в расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$, насыщенном Na_2S , при 648 К, плотности тока 250 А/м².

В качестве электролита используется расплав, содержащий, мас. %: 25LiF, 67,3LiCl, 7,6KCl, позволяющий работать при 400 °С.

Реакции на аноде и катоде обратимы:



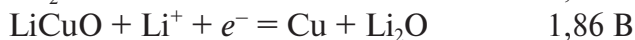
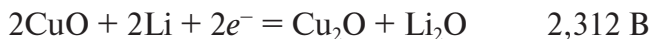
Аккумулятор $\text{LiAl}-\text{FeS}$ имеет ЭДС 1,33 В, удельную энергию 458 Вт·ч/кг, коэффициент использования активной массы 82–98 %.

ЭДС аккумулятора $\text{LiAl}-\text{FeS}_2$ 1,77 В, удельная энергия 650 Вт·ч/кг, но коэффициент использования активной массы катода 50 %.

Оба аккумулятора предназначены для обеспечения электроэнергией космических аппаратов.

Химический источник тока Li–CuO

Катодное восстановление оксида меди (II) в расплавах, содержащих ионы лития, протекает в три стадии:

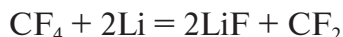


Теоретическая удельная энергия при 400 °С равна 1236 ± 3 Вт·ч/кг. Испытания лабораторного макета ХИТ с указанным выше электролитом показали, что при разряде токами 14,5 и 18,5 кА/м² напряжения на элементе равны 1,2 и 1,0 В, а коэффициенты использования активной массы катода составили 73 и 70 % соответственно.

Химический источник тока Li–CF₄

Среди химических источников тока на основе систем литий–галоген наибольшими значениями теоретической удельной энергии и ЭДС обладает ХИТ системы литий–фтор. Однако пока не найдены токопроводящие материалы, совместимые с фтором в расплавленных электролитах.

Показана возможность применения фреона–14 (CF₄) в качестве активной массы катода ХИТ с расплавленным электролитом LiCl–KCl при 723–923 К. Токообразующая реакция в этом источнике тока имеет вид



Ей отвечает ЭДС ($2,40 \pm 0,05$) В, теоретическая удельная энергия 1640 Вт·ч/кг. Испытания лабораторного макета ХИТ на основе системы Li–CF₄ при 843 К показали, что коэффициент использования активной массы катода при плотности тока разряда 15 кА/м² составил 58 % при среднем напряжении 1,3–1,4 В.

5.4. Топливные элементы на расплавленных солях

Ежегодно в мире сжигается 10 млрд т условного топлива. Электричество является наиболее совершенной формой энергии. Ведется активный поиск наиболее дешевых и эффективных методов его производства и вакуумирования. КПД различных способов преобразования химической энергии природного топлива в электрическую составляют:

Дизель-генератор	– 37 %
Газовая турбина	– 48–50 %

Топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) и твердые оксидные электролиты (ТОТЭ) — 60 %

Гибридная установка «газотурбина + РКТЭ (ТОТЭ)» — 75 %.

Наиболее экономичной, ресурсосберегающей и природоохранной является высокотемпературная электрохимическая энергетика, позволяющая организовать производство электрохимических устройств разной мощности от сотен ватт до десятков мегаватт.

Это позволяет оптимально удовлетворить мировые тенденции автономного и локального энергопотребления и повышения безопасности энергетической аппаратуры.

Принципиальное устройство РКТЭ показано на рис. 5.5.

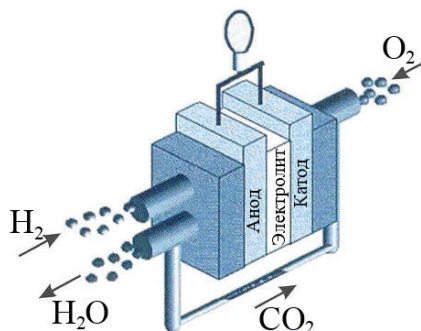
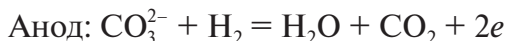
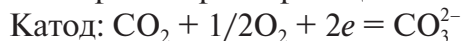


Рис. 5.5. Принципиальная схема топливного элемента с расплавленным карбонатным электролитом:

1 — анод; 2 — катод; 3 — электролит

Электромоторные реакции



РКТЭ относится к классу высокотемпературных ТЭ (640–650 °С). Анодом являются либо пористый никель с оксидными добавками (LiAlO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 и т. д.), либо сплавы никеля чаще с алюминием либо хромом. Катод выполнен из пористого оксида никеля либо других оксидных материалов. Электролит — эвтектика 62 мол. % Li_2CO_3 + 38 мол. % K_2CO_3 (распл.) + загуститель LiAlO_2 дисперсностью — 0,1 мкм. Образующиеся при этом субмикронные поры прочно удерживают расплав. В Институте высокотемпературной электрохимии

УрО РАН сконструированы и изготовлены электрохимические генераторы с РКТЭ мощностью 1 кВт, испытанные в течение 1000 ч без заметного снижения токовых характеристик.

В Германии налажен промышленный выпуск топливных батарей мощностью до 600 кВт. До 2008 г. планируется выпуск батарей мощностью в несколько мегаватт. «Дженерал Моторс», «Форд», «Крайслер», «Шелл» тратят ежегодно от 500 млн до 1 млрд дол. в год на разработку ТЭ, конверсии природного газа в водород, аккумуляторов H_2 для новых электромобилей (рис. 5.6). Намечается в США и Европе их коммерческое использование.

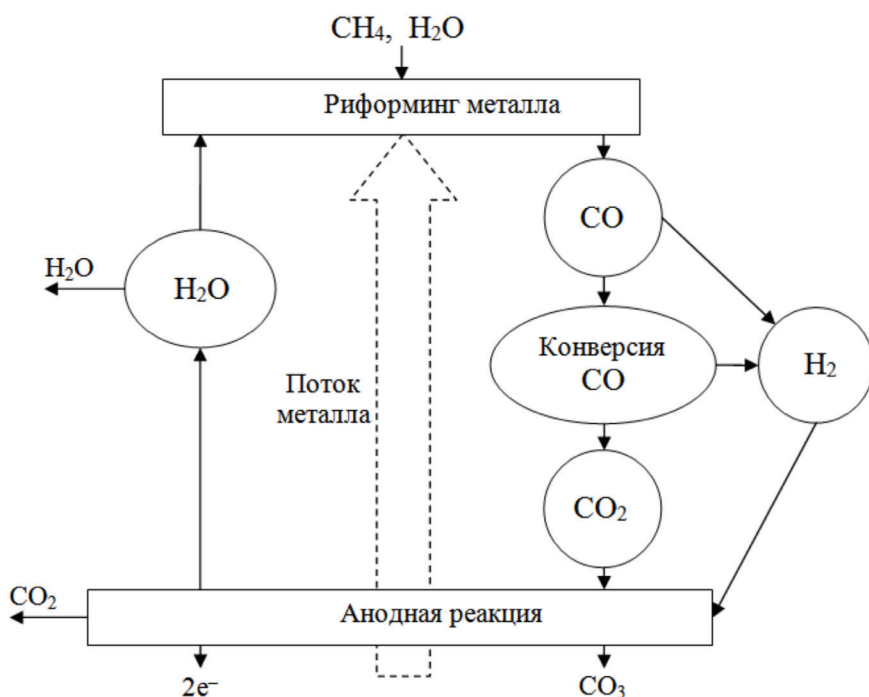


Рис. 5.6. Схема конверсии природного топлива в водород для РКТЭ

РКТЭ являются наиболее проработанным вариантом топливного элемента на расплавленных солях.

Контрольные вопросы и задания

1. Опишите операции по подготовке поверхности покрываемых деталей.
2. Сущность катодной очистки стальных отливок в расплавах щелочей.
3. Обоснуйте условия и результаты покрытия танталом либо ниобием.
4. Обоснуйте условия и результаты получения боридов тантала.
5. Обоснуйте условия и результаты нанесения покрытий из W, Mo, их сплавов, карбидов.
6. Поясните механизм, условия и результаты бестокового борирования сталей в ионных расплавах.
7. Поясните механизм оксидирования тугоплавких металлов в нитратных расплавах.
8. Обоснуйте условия и результаты оксидирования титана и тантала в нитратных расплавах.
9. Обоснуйте условия и результаты оксидирования вольфрама и молибдена в нитратных расплавах.
10. Поясните механизм получения сложных оксидных покрытий в виде титанатов, танталатов, ниобатов.
11. Обоснуйте условия и результаты нанесения сложных оксидных покрытий на титан.
12. Опишите достоинства химических источников тока с анодами на основе лития и расплавленными электролитами.
13. Приведите примеры литиевых анодов, их изготовления и технологий.
14. Приведите примеры катодов в литиевых источниках тока.
15. Приведите примеры составов электролитов в литиевых источниках тока.
16. Поясните подготовку анодного и катодного электродов для аккумулятора $\text{LiAl}-\text{FeS}$.
17. Поясните реакции на электродах и показатели работы аккумулятора $\text{LiAl}-\text{FeS}$.
18. Поясните реакции на электродах и показатели работы химического источника тока $\text{Li}-\text{CuO}$.
19. Поясните реакции на электродах и показатели работы химического источника тока $\text{Li}-\text{CF}_4$.
20. Поясните принципиальную схему и электродные реакции топливного элемента с расплавленным карбонатным электролитом.

Библиографический список

1. Москвитин В. И. Металлургия легких металлов / В. И. Москвитин, И. В. Николаев, Б. А. Фомин. — Москва : Интермет Инжиниринг, 2005. — 416 с.
2. Лебедев В. А. Электрохимия расплавов : учебное пособие / В. А. Лебедев. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. — 65 с.
3. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М. В. Смирнов. — Москва : Наука, 1973. — 247 с.
4. Алабышев А. Ф. Электроды сравнения для расплавленных солей / А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский. — Москва : Metallurgia, 1965. — 130 с.
5. Ивановский Л. Е. Анодные процессы в расплавленных галогенидах / Л. Е. Ивановский, В. А. Лебедев, В. Н. Некрасов. — Москва : Наука, 1983. — 268 с.
6. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. — Москва : Наука, 1976. — 279 с.
7. Степанов В. П. Межфазовые явления в ионных солевых расплавах / В. П. Степанов. — Екатеринбург : УИФ «Наука», 1993. — 316 с.
8. Лебедев В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах / В. А. Лебедев. — Челябинск : Metallurgia, 1993. — 230 с.

Учебное издание

Лебедев Владимир Александрович

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВОВ

Редактор Н. П. Кубыщенко
Верстка О. П. Игнатъевой

Подписано в печать 10.06.2019. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 10,6.
Уч.-изд. л. 6,6. Тираж 40 экз. Заказ 66

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

